



Ordres cachés et magnétisme étudiés par spectroscopie Raman en conditions extrêmes

Jonathan Buhot

► To cite this version:

Jonathan Buhot. Ordres cachés et magnétisme étudiés par spectroscopie Raman en conditions extrêmes. Physique [physics]. Université Paris Diderot-Paris 7 Sorbonne Paris Cité, 2015. Français. NNT: . tel-01188925v2

HAL Id: tel-01188925

<https://theses.hal.science/tel-01188925v2>

Submitted on 2 Oct 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ PARIS DIDEROT-PARIS 7
SORBONNE PARIS CITÉ

ECOLE DOCTORALE : PHYSIQUE ILE-DE-FRANCE

LABORATOIRE MATÉRIAUX ET PHÉNOMÈNES QUANTIQUES

DOCTORAT

PHYSIQUE

JONATHAN BUHOT

ORDRES CACHÉS ET MAGNÉTISME ÉTUDIÉS PAR SPECTROSCOPIE RAMAN EN CONDITIONS EXTRÊMES

Thèse dirigée par Marie-Aude MÉASSON et Alain SACUTO

Soutenue le 16/04/2015

JURY

Prof.	Louis TAILLEFER	Président
Dr.	Elena HASSINGER	Rapporteur
Prof.	Jens KREISEL	Rapporteur
Prof.	Nigel HUSSEY	Examineur
Dr.	Andres SANTANDER	Examineur
Dr.	Marie-Aude MÉASSON	Co-directrice de thèse
Prof.	Alain SACUTO	Directeur de thèse

À ma famille,

Remerciements

Les progrès scientifiques et techniques que peut apporter une thèse ne reflètent pas le travail d’une seule personne mais l’investissement de nombreuses autres, aussi bien sur le plan scientifique que humain. À ce titre, je tiens à remercier toutes ces personnes qui pendant trois ans et demi m’ont soutenu, aidé, encouragé et conseillé. Sans elles, cette thèse n’aurait pas pu être, pour moi, aussi épanouissante et riche scientifiquement.

Pour commencer, je tiens à remercier très chaleureusement Louis Taillefer d’avoir accepté de présider le jury de cette thèse, ce fut un immense honneur pour moi. Je remercie vivement mes rapporteurs Elena Hassinger et Jens Kreisel qui ont lu ce manuscrit relativement long dans un temps imparti assez court. Un grand merci à Andres Santander et Nigel Hussey d’avoir eux aussi accepté d’être membres de mon jury. Grâce à vous tous, ma soutenance fut un véritable moment d’échange scientifique, très enrichissant pour moi. De plus, je tiens à souligner que je suis très heureux et très honoré de poursuivre ma carrière scientifique à Nimègue (Pays-Bas) au sein du High field Magnet Laboratory dirigé par Nigel Hussey.

Je souhaite remercier l’Agence Nationale de la Recherche qui a financé ce projet de thèse (ANR PRINCESS), ainsi que le Labex SEAM (Grant No. ANR-11-IDEX-0005-02) qui a permis de financer l’achat d’une partie du matériel.

Voici venu le moment de remercier les membres du laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantique qui ont joué un rôle majeur dans l’accomplissement de cette thèse. Tout d’abord, je tiens à remercier tous les membres de l’équipe SQUAP qui m’ont accueilli avec enthousiasme et soutenu tout au long de ma thèse. Marie-Aude, merci de m’avoir fait confiance depuis le début, travailler avec toi a été un réel plaisir, merci pour ton encadrement rigoureux qui m’a permis chaque jour de bonifier mon travail. Ta rigueur scientifique m’a permis de pousser plus loin mes analyses et de réaliser de très jolies mesures. Merci pour toutes les connaissances que tu m’as transmises sur le Raman, la pression et les systèmes à électrons fortement corrélés. Ton projet de développer le Raman sous pression, certains ni croyaient pas ou peu, cette thèse montre que cela était possible et que la spectroscopie Raman sous pression est une technique puissante qui va permettre d’apporter de nouvelles réponses à des problèmes majeurs en matière condensée. En outre, je te remercie pour ta capacité d’écoute et de dialogue, ces qualités nous ont toujours permis d’avancer efficacement, même quand nous n’étions pas du même avis de prime abord. Je suis très heureux de poursuivre une collaboration avec toi dans le futur. Alain, merci pour ton enthousiasme, tes encouragements et tes conseils avisés sur la recherche et la spectroscopie Raman que tu connais très bien. Alain et Marie-Aude, je souhaite vous remercier tous les deux chaleureusement pour l’aide et le soutien

que vous m'avez apporté dans ma recherche de post-doc. Yann, merci pour les nombreuses fois où tu as répondu de façon pertinente à mes interrogations aussi bien scientifiques que techniques. Max, merci pour tout ce que tu m'as appris sur les multiferroïques, pour ta bonne humeur, les pauses thé dans ton bureau et notre compétition intense au Kendama (bilboquet Japonais) qui resteront de très bons souvenirs. Un grand merci à tous les thésards, thésardes et stagiaires de l'équipe SQUAP.

Je souhaite remercier Carlo Sirtori, directeur du laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques au sein duquel j'ai effectué cette thèse. Je remercie tout particulièrement Anne Servouze secrétaire du laboratoire pour sa gentillesse et son aide précieuse dans de nombreuses occasions. Un grand merci aux personnes du service financier Jocelyne Moreau, Joëlle Mercier and Sandrine Di Concetto. Je remercie Indranil Paul, du groupe théorie, pour toutes les fois où il a levé des zones d'ombres dans mes connaissances avec une très grande pédagogie.

Pour un expérimentateur, c'est une chance extraordinaire d'avoir sur place des personnes talentueuses capables de fabriquer en quelques heures ou quelques jours des pièces sur mesure qui s'adaptent parfaitement à nos expériences. À ce titre, je remercie chaleureusement les mécaniciens du laboratoire MPQ, Martial Nicolas et Patrick Lepert, qui ont réalisé de nombreuses pièces pour notre expérience de spectroscopie Raman sous pression. Merci Martial pour tous les bons moments passés à discuter de notre passion commune : la Moto. Je désire aussi remercier les responsables du magasin du laboratoire, Richard Diot et Edmundo Anaya, qui gèrent l'approvisionnement en matière première, en particulier l'azote liquide dont nous sommes de très grands consommateurs.

Je tiens à remercier toutes les autres personnes du laboratoire (thésards, post-docs, stagiaires, permanents, ...) avec qui j'ai partagé de bons moments. Je vous prie de bien vouloir m'excuser, je ne ferais pas ici de liste exhaustive de peur d'en oublier certains ou certaines, sincères remerciements à vous tous !

Je souhaite remercier l'école doctorale "Matière Condensée et Interfaces" (ED 518) dirigée par Thomas Coudreau au début de ma thèse et qui a ensuite été regroupée avec d'autres écoles doctorales sous le nom de "Physique en Ile-de-France" (ED 564) désormais dirigée par Sylvie Hénon. Je remercie vivement Thomas Coudreau, Sylvie Hénon et leur secrétaire Joëlle Taïeb pour leur disponibilité et leur attachement à ce que chacun réussisse et s'épanouisse dans de bonnes conditions de travail.

Je remercie nos nombreux collaborateurs, qui ont fait un travail remarquable, Gérard Lapertot, Dai Aoki, Dorothée Colson, Pascal Lejay et Hitoshi Sugawara pour la fabrication d'échantillons, Frédéric Bourdarot, Stéphane Raymond, Louis-Pierre Regnault, Alexandre S. Ivanov et Éric Ressouche pour les mesures de diffusion neutronique, Ricardo Lobo et Christopher Homes, pour les mesures de conductivité optique infrarouge, Przemyslaw Piekarz, Krzysztof Parlinski, Dominik Legut, Rogério de Sousa, Dawei Wang, Laurent Bellaïche, Xavier Montiel, Sébastien Burdin et Catherine Pépin pour leurs contributions théoriques, Gilles Le Marchand et Pascal Munsch pour le développement de la cellule haute pression et Alain Ravex (Absolut System) pour le développement du cryostat sur mesure pour nos études sous pression. Alain, je tiens aussi à te remercier pour ta bonne humeur et tes nombreuses

anecdotes.

Je voudrais aussi remercier toutes les membres de l'équipe IMAPEC de l'institut des nanosciences et cryogénie du CEA Grenoble, en particulier, Georg Knebel, qui à l'occasion de mes stages de Master 1 et 2 m'a transmis son goût pour l'étude des systèmes à électrons fortement corrélés en conditions extrêmes (hautes pressions, champ magnétique et basses températures) et m'a donné l'envie de poursuivre dans cette voie en thèse. Je tiens aussi à remercier Hélène Kucal, Thomas Lefort et Thierry Klein qui m'ont enseigné un jour la physique avec passion et d'une manière qui m'a donnée envie de faire de la recherche.

Il est temps maintenant de remercier les personnes qui n'ont pas contribué directement à la partie scientifique de cette thèse mais qui par leur amitié, leur amour et leur soutien constant m'ont permis de rester positif et motivé tout au long de cette thèse y compris dans les moments de doute. A l'issue de cette thèse, il me paraît encore plus évident que l'épanouissement personnel est un facteur primordial pour mener à bien nos projets scientifiques. Roland, merci pour les bons moments passés à faire de la mécanique auto-moto dans notre belle région, la Basse-Normandie. Comme dit le proverbe "les chiens ne font pas des chats", Jérôme, on aurait pu se rencontrer il y a déjà bien longtemps, le hasard a fait que l'on se rencontre pendant cette thèse. Nous partageons les mêmes passions, tu m'as dit une fois que j'étais quelqu'un d'intéressant et d'intéressé (au sens curieux), je te retourne le compliment ainsi que toute mon admiration. Merci, pour tous les bons moments passés, pour n'en citer qu'un, merci de m'avoir permis de rouler sur le célèbre circuit de Magny-Cours. Delphine, à mes yeux notre amitié est indéfectible, merci d'avoir toujours été présente quand j'en ai eu besoin, comme par exemple le jour où tu es venue me chercher aux urgences après mon accident de moto. Un très grand merci aux amis grimpeurs Romain, Tof, Vincent, Francesco et aussi aux amis d'AntreBloc avec qui c'est un plaisir de grimper et de profiter de la magnifique forêt de Fontainebleau. Très grande pensée pour France qui nous a quittés beaucoup trop vite. Philippe, Lorenzo, Flora et Lucia, un grand merci pour tous les moments de partage sur les magnifiques parois calcaires du Sud. Daniel et Éric, merci de m'avoir permis de rouler avec des motos d'exception. Jean, merci pour tes conseils et les soirées mémorables passées à Caen, Paris et Grenoble autour de bonnes tables. Merci aux amis Grenoblois Guigui, Virginie, Caterina, Pierre-Yves et tous les autres qui m'ont accueilli à chaque fois que j'ai eu besoin de retrouver la Montagne.

Je tiens à remercier tous les membres de ma famille, tout particulièrement mes parents et mes grands-parents de qui je tiens ma curiosité et mon habileté aux travaux manuels. Ces qualités que vous m'avez transmises m'ont été d'une aide indispensable pour mener à bien ce projet de thèse. Je remercie aussi énormément mes oncles et tantes, cousins et cousines, pour leurs conseils, leur soutien et leurs encouragements permanents. Marianne, merci pour ton aide et ton soutien, particulièrement en fin de thèse dans les moments où la rédaction était parfois difficile. Ivan, merci pour ton soutien et ta délicieuse terrine qui a sublimé mon pot de thèse.

Pour finir je souhaite remercier certainement une des personnes qui compte le plus dans ma vie à ce jour, ma collègue et compagne, Constance Toulouse. Constance, merci pour ton aide et ta contribution importante à notre étude du composé BiFeO_3 sous pression, en

particulier pour les heures que tu as passé à caractériser certains de nos échantillons et les schémas magnifiques que tu as réalisé et dont certains ont été utilisés dans ce manuscrit. Merci pour ton soutien moral durant la rédaction de cette thèse, ta relecture méticuleuse de ce manuscrit et pour toutes les petites attentions à mon égard afin de m'encourager dans ma rédaction.

Merci à vous tous qui avez contribué à cette aventure scientifique et humaine !

The idea is to try to give all the information to help others to judge the value of your contribution; not just the information that leads to judgment in one particular direction or another.

Richard P. Feynman

Table des matières

Introduction	xiii
1 La diffusion Raman	1
1.1 Processus de diffusion inélastique	1
1.2 Description classique de la diffusion Raman	3
1.3 Description quantique de la diffusion Raman électronique	5
1.3.1 Hamiltonien lumière-matière	5
1.3.2 Probabilité de transition, densité électronique effective et vertex Raman	8
1.3.3 Section efficace et susceptibilité	11
1.4 Tenseur Raman et règles de sélection	12
1.4.1 Règles de sélection pour les phonons dans URu_2Si_2	12
1.4.2 Règles de sélection pour les excitations de champ cristallin dans $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$	13
1.5 Calcul des vertex Raman par l'approximation de la masse effective	15
2 Techniques expérimentales : spectroscopie Raman et haute pression	17
2.1 Défis expérimentaux	17
2.2 Montage optique pour la pression	17
2.2.1 Chemin optique à 35°	18
2.2.2 Spectromètre et détecteur	24
2.2.3 Caractérisation des lasers solides	27
2.3 Pression	28
2.3.1 Cellule de pression à enclumes de diamant	28
2.3.2 Signal Raman dans la cellule de pression	32
2.4 Basses températures et champ magnétique	37
2.4.1 Cryostat pulse tube	37
2.4.2 Cryostat ARS	43
2.4.3 Cryostat He-4 Oxford 10T	44
2.5 Méthodes d'estimation de l'échauffement laser	45
2.5.1 Rapport Stokes/anti-Stokes	45
2.5.2 Dépendance en puissance	46
3 Spectroscopie Raman de la skuttérudite $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ sous haute pression	49
3.1 Présentation du composé $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$	49

3.1.1	Transition métal-isolant et ordre exotique dans $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$	49
3.1.2	Propriétés sous pression de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$	57
3.2	Etude de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ par spectroscopie Raman	58
3.2.1	Détails expérimentaux	58
3.2.2	Règles de sélection Raman de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$	58
3.2.3	Etude de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ à pression ambiante	60
3.2.4	Etude de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ sous haute pression par spectroscopie Raman . .	66
3.3	Conclusion	79
4	Etude du fermion lourd URu_2Si_2 par spectroscopie Raman	81
4.1	Introduction	81
4.1.1	Les Fermions lourds	81
4.1.2	La physique Kondo et ses signatures dans URu_2Si_2	82
4.1.3	URu_2Si_2 : Trente années de recherche sur l'ordre caché	84
4.2	Préparation des échantillons de URu_2Si_2 et règles de sélection Raman	92
4.2.1	Echantillons polis, échantillons clivés	92
4.2.2	Règles de sélection Raman pour le composé URu_2Si_2	95
4.3	Signatures de l'ordre caché de URu_2Si_2 en symétrie A_{2g}	95
4.3.1	Réponse A_{2g} dans l'état paramagnétique	95
4.3.2	Réponse Raman A_{2g} dans la phase d'ordre caché	96
4.3.3	Interprétation et discussion	106
4.3.4	Symétrie A_{2g}	111
4.3.5	Excitations de champ cristallin dans URu_2Si_2	115
4.3.6	Raman de l'ordre caché dans URu_2Si_2 : Conclusion et perspectives . .	119
4.4	Etude des phonons dans URu_2Si_2	121
4.4.1	Modes de phonons observables par spectroscopie optique	121
4.4.2	Rappels théoriques	122
4.4.3	Etude Raman des phonons dans URu_2Si_2	123
4.4.4	Etude des phonons dans URu_2Si_2 par conductivité infrarouge	131
4.4.5	Diffusion inélastique de neutrons dans URu_2Si_2	137
4.4.6	Etude des phonons dans URu_2Si_2 : Conclusion et Perspectives	146
4.5	Anisotropie du gap Kondo dans URu_2Si_2 révélée par spectroscopie Raman .	147
4.5.1	Etude Raman du gap Kondo	147
4.5.2	Calcul des vertex Raman dans la phase Kondo	151
4.5.3	Etude du gap Kondo dans URu_2Si_2 : Conclusion et perspectives . . .	156
4.6	Conclusion générale sur l'étude de URu_2Si_2	157
5	Magnétisme et structure du composé multiferroïque BiFeO_3 sous pression	159
5.1	Introduction	159
5.1.1	Les multiferroïques	159
5.1.2	Présentation du composé BiFeO_3	160
5.1.3	Etat de l'art sur l'étude du composé BiFeO_3 sous contrainte	164
5.2	Etude du composé multiferroïque BiFeO_3 par spectroscopie Raman sous pression	164

5.2.1	Détails expérimentaux	166
5.2.2	Résultats	166
5.2.3	Modèle théorique utilisé pour décrire les excitations magnétiques de BiFeO ₃ sous pression.	170
5.3	Conclusion	177
Conclusion et Perspectives		179
Annexes		182
A	URu₂Si₂	183
A.1	Règles de sélection Raman du composé URu ₂ Si ₂	183
A.2	Transitions de champ cristallin visibles par spectroscopie Raman pour le groupe ponctuel D _{4h}	186
A.3	Extraction de la réponse A _{2g} pure	186
A.4	Groupes d'espace proposés par Harima pour l'ordre caché	188
B	PrRu₄P₁₂	191
B.1	Règles de sélection Raman du composé PrRu ₄ P ₁₂	191
Bibliographie		193

Introduction

En physique de la matière condensée, la spectroscopie Raman est largement utilisée pour sonder les vibrations atomiques dans la matière, et ainsi observer et caractériser des transitions structurales. Cependant, la diffusion Raman est aussi sensible aux excitations électroniques. En effet, elle permet l'observation entre autres de gaps supraconducteurs, de fluctuations de spin et de charge, des transitions entre différents niveaux de champ cristallin. Certaines de ces excitations électroniques possèdent des énergies très basses souvent inférieures à 10 meV, ce qui rend leur détection délicate. Néanmoins, depuis quelques années grâce aux améliorations techniques (détecteurs multi-canaux, spectromètres triple soustractifs, filtres notch, ...), il est devenu possible d'accéder à des excitations de très basse énergie (~ 1 meV). L'équipe SQUAP dirigée par le professeur A. Sacuto, au sein de laquelle j'ai réalisé cette thèse, est spécialisée depuis plusieurs années dans la détection d'effet électroniques de basse énergie dans différents systèmes : cuprates, supraconducteurs au fer, fermions lourds et multiferroïques.

Ces systèmes sont pour la plupart sensibles à l'application d'une pression hydrostatique, c'est-à-dire uniforme dans toutes les directions de l'espace. De manière générale, lorsqu'une forte pression est appliquée sur un solide, ses paramètres de maille vont être modifiés, ce qui induit alors des changements pour les interactions entre les atomes du réseaux et donne lieu à de nouvelles propriétés comme par exemple des transitions structurales, magnétiques ou supraconductrices. Nous ne ferons pas ici une liste exhaustive des effets de la pression tellement ils sont nombreux. Nous pouvons citer néanmoins, pour exemple, le cas du composé à fermions lourds CeRhIn_5 , pour lequel l'application d'une pression hydrostatique à basse température détruit l'ordre antiferromagnétique et donne naissance à une phase supraconductrice [Knebel, 2011]. Au contraire dans le composé à fermions lourds URu_2Si_2 , la pression à basse température supprime un ordre exotique, appelé "Hidden Order", ainsi qu'une phase supraconductrice pour laisser place à une phase antiferromagnétique. La pression est un outil indispensable pour sonder, entre autres, les riches diagrammes de phase des fermions lourds (phases exotiques, magnétiques ou non, les points critiques quantiques, etc). Très récemment, le record de température critique supraconductrice de 164 K mesuré dans un cuprate sous pression [Chu, 2008] a été battu et atteint désormais 190 K pour une pression appliquée supérieure à 150 GPa sur le composé H_2S [Drozdov, 2014]. Il semble envisageable d'observer un jour la supraconductivité à température ambiante pour des pressions encore plus grandes. Nous constatons à travers ces trois exemples que la pression est une variable importante dans les systèmes étudiés en matière condensée. De plus, l'application d'une pression hydro-

statique est un moyen "propre", comparé au dopage chimique, de modifier et de contrôler les interactions entre les atomes sans introduire "d'impuretés" (atomes étrangers) dans la structure des systèmes étudiés.

Le défi expérimental de cette thèse a été de développer un dispositif Raman pour réaliser des mesures en conditions extrêmes de hautes pressions et à basses températures. Ce nouvel outil va permettre de recueillir de nouvelles informations sur les ordres quantiques et leurs interactions dans ces matériaux complexes (fermions lourds, skutterudites, supraconducteurs non-conventionnels, etc.).

La pression p est définie comme une force rapportée à la surface sur laquelle elle s'applique. Son unité dans le système international est le Pascal ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$). Qu'entend-t-on par haute pression ? Durant cette thèse nous avons réalisé des mesures jusqu'à 17 GPa ($1,7 \times 10^8$ hPa). A l'état naturel, une telle pression est atteinte à l'intérieur du manteau terrestre supérieur entre 100 et 700 km de profondeur. Comment reproduit-on une telle pression dans un laboratoire de physique ? Bien que la masse de vingt quatre éléphants d'Afrique (7 tonnes par animal) ou d'une baleine bleue (170 tonnes) répartie sur un talon aiguille de 1 cm^2 permette d'obtenir une telle pression à la base du talon, on voit mal comment faire entrer un tel troupeau ou une baleine (30 m de long) dans un laboratoire de physique. Plus sérieusement, les laboratoires de minéralogie et cristallographie des hautes pressions utilisent depuis la fin du siècle dernier des cellules de pression à enclumes de diamant qui leurs permettent de reconstituer des environnements simulant les conditions de pression et de température du manteau inférieur, c'est-à-dire plus de 100 GPa et plus de $2\,000^\circ \text{ K}$. C'est donc avec une cellule de pression à enclumes de diamant de ce type que nous avons choisi de travailler. Nous avons pu atteindre des pressions de l'ordre de 20 GPa, tout en refroidissant à 3 K et en sondant des excitations en spectroscopie Raman jusqu'à 1 meV. A notre connaissance, la réalisation d'un dispositif Raman réunissant ces trois conditions extrêmes est une première dans notre communauté scientifique. Après avoir rappelé les notions de base de la spectroscopie Raman dans le premier chapitre de ce manuscrit, le second chapitre décrit de façon exhaustive la réalisation du dispositif Raman pour les hautes pressions et basses températures. Tous les défis et les contraintes expérimentales y sont abordées, de l'optique à la cryogénie en passant par l'utilisation de la cellule de pression à enclumes de diamant qui impose de travailler sur des échantillons de très petite taille ($\sim 100 \mu\text{m}$).

Le premier objectif de cette thèse est l'étude d'ordres exotiques dans deux matériaux, URu_2Si_2 et $\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$. Par ordre exotique, nous entendons des phases dont les signatures thermodynamiques (chaleur spécifique) ou en transport sont bien marquées sans pour autant que le paramètre d'ordre de celles-ci ait pu être identifié. En effet classiquement un paramètre d'ordre dipolaire pour un ordre magnétique est détectable facilement par diffusion neutronique. Un paramètre d'ordre de rang supérieur (ordres multipolaires) est généralement sondé par diffusion de rayon X résonante. Ici, ni les mesures de diffusion de neutrons ni celle de rayon X n'ont permis de trouver la nature de l'ordre exotique. Le diagramme de phase lui-même donne des informations importantes sur ces ordres. En effet ils peuvent être en compétition ou coexister avec d'autres ordres (magnétisme, supraconductivité...). De manière générale, la compréhension microscopique de ces ordres exotiques permet de nourrir

des concepts fondamentaux en matière condensée et d'en faire naître de nouveaux. En outre, l'étude de ces ordres est indispensable pour mieux comprendre les ordres avec lesquels ils coexistent tel que la supraconductivité non conventionnelle. Dans ce contexte, nous avons étudié par spectroscopie Raman le composé à fermions lourds URu_2Si_2 et la skuttérudite $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$.

Depuis maintenant trente ans, URu_2Si_2 fait l'objet d'intenses investigations expérimentales et théoriques pour comprendre la nature de la phase qui s'établit dans ce composé en dessous de 17,5 K [Mydosh, 2011, Mydosh, 2014]. Malgré ces trente années de recherche le paramètre d'ordre de cette phase mystérieuse est encore inconnu, d'où son nom de phase "d'ordre caché" ("Hidden Order" en Anglais). Cette phase coexiste avec la supraconductivité à basse température et laisse place à un ordre antiferromagnétique simple lorsqu'une pression hydrostatique est appliquée. Dans le cas de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$, une transition métal-isolant, observée à 63 K [Sekine, 1997], est accompagnée d'une distorsion structurale faible [Lee, 2004] et d'un ordre exotique, vraisemblablement moteur des deux premiers phénomènes. Un ordre antiferro-hexadécapolaire a été proposé pour expliquer cette transition mais aucune mesure n'a permis de confirmer cette hypothèse. Sous pression, $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ redevient métallique et perd l'ordre exotique. Dans ce contexte, la spectroscopie Raman, notamment sous haute pression, technique qui permet de sonder des excitations d'origine électronique comme par exemple des excitations de champ cristallin, des gaps ... et d'en donner la symétrie a toute sa place pour apporter de nouvelles informations importantes sur le paramètre d'ordre de ces composés.

Pour l'étude du composé $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$, nous avons utilisé le nouveau dispositif Raman sous pression décrit chapitre 2. Nous avons suivi les excitations de champ cristallin et les phonons de ce composé sous pression jusqu'à 17 GPa. L'objectif était d'observer les modifications de niveaux de champ cristallin prédites par la théorie quand le système redevient métallique sous pression. Par ailleurs, nous voulions aussi vérifier la présence éventuelle ou non d'une distorsion structurale sous pression, similaire à celle qui accompagne la transition M-I à 63 K. Nos résultats sont décrits dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

Nous avons réalisé une étude exhaustive du composé URu_2Si_2 par spectroscopie Raman à pression ambiante au travers de la transition d'ordre caché pour tenter d'identifier les signatures de cet ordre. Nous avons observé à la fois le comportement des phonons et l'évolution du continuum électronique dans toutes les symétries sondables en Raman pour ce composé. Nous avons ainsi étudié l'ordre caché, la dynamique du réseau et la physique Kondo par spectroscopie Raman. L'intégralité de ces résultats est présentée dans le chapitre 4.

Une étude du composé multiferroïque BiFeO_3 sous pression à température ambiante est présentée dans le chapitre 5. BiFeO_3 est le multiferroïque le plus étudié depuis le début des années 2000 car il est pratiquement le seul à présenter à la fois les ordres ferroélectrique et magnétique à température ambiante, ce qui fait de lui un candidat idéal pour des applications dans l'électronique de spin ou le stockage de l'information [Catalan, 2009]. Bien que cette étude soit en marge des deux autres, j'ai tenu à la présenter dans ce manuscrit de thèse pour deux raisons. D'une part cette étude Raman sous pression à 300 K est la première mesure qui a permis de valider notre dispositif expérimental. Nous avons pu suivre pour la première

fois l'évolution des excitations magnétiques de ce composé jusqu'à 1 meV dans chacune de ses phases structurales qui apparaissent sous pression jusqu'à 12 GPa. D'autre part, d'un point de vu fondamental, BiFeO_3 est un candidat idéal pour l'étude du couplage magnéto-électrique sous pression. Notre étude contribue à la compréhension du couplage entre les ordres ferroélectrique et magnétique.

Chapitre 1

La diffusion Raman

La diffusion Raman est un processus de diffusion inélastique de la lumière. Envisagé théoriquement dès 1923 par A. Smekal [Smekal, 1923], l'effet Raman a été mis en évidence expérimentalement pour la première fois par C. V. Raman et K. S. Krishnan en 1928 [Raman, 1928], ce qui valu le Prix Nobel à C. V. Raman en 1930. En physique de la matière condensée, la spectroscopie Raman est largement utilisée pour sonder la dynamique de réseaux cristallins, les phonons, et donc les transitions structurales. La diffusion Raman est aussi sensible aux excitations électroniques (gap supraconducteur, fluctuations de spin et de charge, transitions entre différents niveaux de champ cristallin, ...).

1.1 Processus de diffusion inélastique

Le couplage entre la lumière et la matière est une source riche d'informations pour comprendre la physique d'un système (molécule, cristal, ...). Différents processus d'interaction lumière-matière peuvent être observés, comme l'absorption, la photo-émission et/ou la diffusion. Ici, nous nous intéresserons uniquement au phénomène de diffusion. Un système excité par un faisceau laser monochromatique de fréquence ω_i va diffuser dans toutes les directions de l'espace une onde électromagnétique de fréquence ω_d (FIG. 1.1). La majeure partie de la lumière diffusée va avoir une fréquence identique à celle de la lumière incidente ($\omega_d = \omega_i$). Ce processus est appelé diffusion élastique ou Rayleigh. L'autre partie de l'onde lumineuse diffusée va avoir quant à elle, une fréquence différente de celle de la lumière incidente ($\omega_d \neq \omega_i$). Ce processus est appelé diffusion inélastique ou diffusion Raman. La diffusion Rayleigh est due principalement aux inhomogénéités spatiales (atomes individuels, molécules, gaz, ...) alors que la diffusion Raman a pour origine des fluctuations temporelles (vibrations moléculaires, vibrations du réseau cristallin, excitations magnétiques, ...).

Dans cette thèse, nous avons étudié uniquement des solides cristallins. La diffusion Raman est capable de sonder un grand nombre d'excitations élémentaires ou collectives dans les solides (phonons, excitons, magnons, ...). Le processus Raman est un effet de second ordre ; c'est un processus à deux photons, l'un incident de fréquence ω_i et de vecteur d'onde \mathbf{k}_i , l'autre diffusé de fréquence ω_d et de vecteur d'onde \mathbf{k}_d . La différence entre la fréquence du photon incident et celle du photon diffusé est appelée déplacement Raman : $\omega = \omega_i - \omega_d$ (loi

1. LA DIFFUSION RAMAN

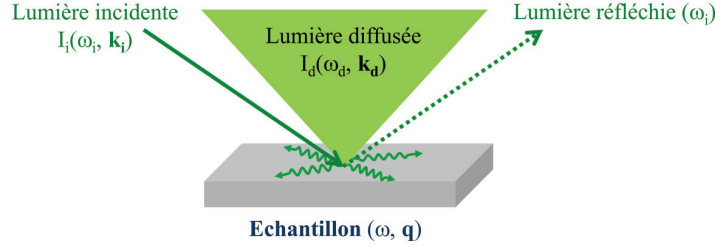


FIGURE 1.1 – Représentation du processus de diffusion pour un cristal excité par un faisceau laser monochromatique.

de conservation de l'énergie). Elle correspond à la création $\omega > 0$ (processus Stokes) ou à l'annihilation $\omega < 0$ (processus Anti-Stokes) d'une excitation dans le solide. Nous allons décrire deux processus Raman : la création d'un phonon et la création d'une paire électron-trou. Ces deux processus sont représentés schématiquement FIG. 1.2 a) et FIG. 1.2 b), respectivement. Lors de ces deux processus, l'électron est d'abord excité vers un niveau d'énergie supérieur sous l'action de l'onde électromagnétique du laser. L'électron peut être excité dans une même bande ou dans une bande différente, dans ce cas, si l'énergie du laser est proche de l'énergie de transition entre ces bandes, la diffusion Raman est amplifiée, on parle de diffusion Raman résonnante. L'électron excité dans un état intermédiaire va ensuite pouvoir diffuser sur le réseau cristallin en créant une excitation phononique, puis relaxer vers son état initial en émettant un photon d'énergie différente de celle de l'onde électromagnétique incidente (Cf. FIG. 1.2 a)). Dans le cas d'un processus Raman électronique, l'électron excité dans son état intermédiaire relaxe vers un état final différent de l'état initial créant ainsi une paire électron-trou autour du niveau de Fermi (Cf. FIG. 1.2 b)).

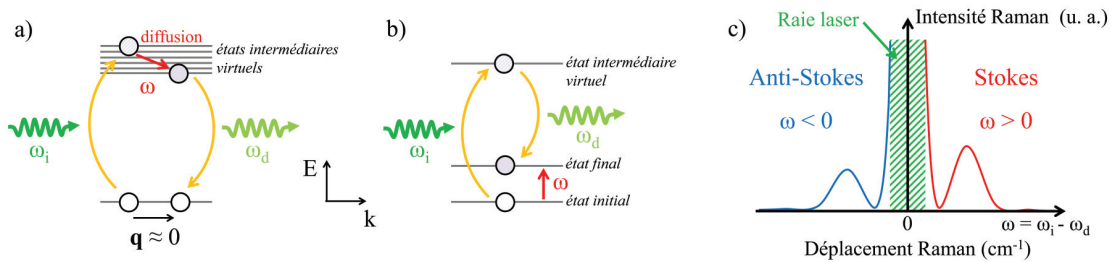


FIGURE 1.2 – a) Processus Raman de création d'un phonon de fréquence ω . b) Processus Raman de création d'une paire électron-trou de fréquence ω . c) Spectre Raman typique lors de la création (processus Stokes) ou de l'annihilation (processus Anti-Stokes) d'une excitation de fréquence $|\omega|$.

L'analyse du contenu spectral de la lumière diffusée par un spectromètre, nous donne accès à l'intensité Raman en fonction du déplacement Raman $\omega = \omega_i - \omega_d$ (Cf. FIG. 1.2 c)).

L'intensité de la diffusion élastique de la raie laser (centrée en zéro) est typiquement de 10^6 à 10^9 fois plus intense que le signal Raman. Ainsi, nous verrons dans le chapitre 2, qu'il est nécessaire pour pouvoir mesurer des excitations de basses énergies (très proches de la raie laser) d'utiliser un spectromètre possédant un très haut pouvoir de réjection de la diffusion élastique (Rayleigh). Les "Ramanistes" ont pour habitude d'exprimer le déplacement Raman en cm^{-1} . Cette unité correspond à l'énergie divisée par hc ¹, soit $E/hc = 1/\lambda[\text{cm}]$. Afin de faciliter la comparaison des échelles d'énergies mesurées en Raman avec d'autres techniques expérimentales, un tableau de conversion d'unité est présenté TABLE 1.1.

TABLE 1.1 – Table de conversion entre les différentes unités utilisées en spectroscopie.

Nombre d'onde	Fréquence	Energie	Température
1 cm^{-1}	29,98 GHz	0,124 meV	1,44 K
33,4 cm^{-1}	1 THz	4,14 meV	47,98 K
8,06 cm^{-1}	241,8 GHz	1 meV	11,6 K
0,695 cm^{-1}	20,84 GHz	0,086 meV	1 K

Par ailleurs, il est important de rappeler que la spectroscopie Raman sonde des transitions verticales dans l'espace réciproque. En effet, le vecteur d'onde maximal transféré q (dans la cas de la rétro-diffusion) est égal à deux fois l'amplitude du vecteur d'onde des photons k , soit $q \sim 2 \times \frac{2\pi}{\lambda}$. Pour un laser d'une longueur d'onde de 532nm, on obtient $q \sim 2,36 \times 10^7 \text{m}^{-1}$. Ce qui est négligeable devant l'extension de la zone de Brillouin $k_{BZ} \sim \frac{2\pi}{a} \sim 1,25 \times 10^{10} \text{m}^{-1}$. Par exemple, pour un processus phononique simple, c'est-à-dire pour un processus à deux photons, la diffusion Raman ne sera pas en mesure de sonder tout l'espace des k comme peut le faire par exemple la diffusion neutronique. Cependant, dans le cas de processus phononiques doubles, il peut y avoir création d'une excitation en $+q$ et une en $-q$, pour autant le vecteur d'onde total transféré satisfait toujours $q_{tot} = 0$. Il est alors possible de sonder des excitations dans toute la zone de Brillouin. Un exemple est représenté schématiquement FIG. 1.3.

1.2 Description classique de la diffusion Raman

L'effet Raman est une réponse inélastique d'un cristal soumis à un champ électromagnétique monochromatique. D'un point de vue macroscopique, le champ électrique incident E_i engendre une déformation du nuage électronique des atomes du milieu qui induit une polarisation électronique macroscopique dans la matière. Ici, nous allons considérer cette description macroscopique pour traiter le cas de la diffusion via les vibrations du réseau : les phonons. Néanmoins, cette description peut être utilisée pour décrire d'autres types d'excitations. Dans le cas d'un champ électrique faible, la polarisation induite par le moment dipolaire est proportionnelle au champ électrique incident :

1. $h = 6,62606957 \times 10^{-34} \text{m}^2.\text{kg}.\text{s}^{-1}$ et $c = 2.99792458 \times 10^8 \text{m}.\text{s}^{-1}$ correspondent respectivement à la constante de Planck et à la vitesse de la lumière.

1. LA DIFFUSION RAMAN

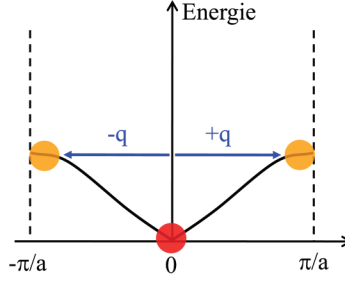


FIGURE 1.3 – Dispersion d’une excitation phononique dans la première zone de Brillouin. En rouge, la portion de la zone de Brillouin sondée pour un processus Raman simple. En orange, la portion de la zone de Brillouin sondée pour un processus Raman double.

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \tilde{\chi} \mathbf{E}_i \quad (1.1)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide² et $\tilde{\chi}$ le tenseur susceptibilité électrique d’ordre 2. Pour les matériaux anisotropes, la polarisation induite va dépendre fortement de l’orientation du champ électrique incident.

Nous allons exprimer le champ électrique incident sous forme d’une onde plane :

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) = E_0 \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \mathbf{e}_i \quad (1.2)$$

où \mathbf{e}_i est le vecteur unitaire de polarisation de la lumière incident ($\mathbf{e}_i \parallel \mathbf{E}_0$).

La susceptibilité électronique va être modulée par les fluctuations du réseau atomique : les phonons. Pour des déplacements atomiques \mathbf{U} de faible amplitude, nous pouvons exprimer la susceptibilité électronique grâce à un développement de Taylor à l’ordre 1 :

$$\tilde{\chi} = \tilde{\chi}_0 + \left(\frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial \mathbf{U}} \right)_0 \mathbf{U} \quad \text{avec} \quad \mathbf{U} = \mathbf{U}_0 \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (1.3)$$

En combinant les équations (1.1), (1.2) et (1.3), l’expression finale de la polarisation induite s’écrit :

$$\begin{aligned} \mathbf{P} = & \epsilon_0 E_0 \mathbf{e}_i \tilde{\chi}_0 \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \\ & + \frac{\epsilon_0 E_0 \mathbf{e}_i \mathbf{U}_0}{2} \left(\frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial \mathbf{U}} \right)_0 \cos[(\mathbf{k}_i - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i - \omega)t] \\ & + \frac{\epsilon_0 E_0 \mathbf{e}_i \mathbf{U}_0}{2} \left(\frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial \mathbf{U}} \right)_0 \cos[(\mathbf{k}_i + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i + \omega)t] \end{aligned} \quad (1.4)$$

Le premier terme de cette équation ne dépend que de la fréquence ω_i , il va donc donner lieu à de la diffusion élastique (Rayleigh). Les deux autres termes, quant à eux, ont des fréquences

2. $\epsilon_0 \approx 8,85418782 \times 10^{-12} \text{kg}^{-1} \text{m}^{-3} \text{A}^2 \text{s}^4$

différentes de ω_i , ils correspondent à des processus de diffusion inélastique (Raman). Le deuxième terme correspond à un processus Stokes ($\omega_i - \omega_d = \omega$), c'est-à-dire à la création d'un phonon de fréquence ω et le troisième terme à un processus anti-Stokes ($\omega_i - \omega_d = -\omega$), c'est-à-dire à l'annihilation d'un phonon de fréquence ω .

Les caractéristiques du champ électrique diffusé \mathbf{E}_d dépendent de la polarisation induite \mathbf{P} . L'intensité de la lumière diffusée I_d dans l'angle solide $d\Omega$ est donnée par [Hayes, 2004] :

$$I_d = \frac{V n_s L}{8\pi^2 \epsilon_0 c^3} \int d\Omega \int d\omega_d \omega_d^4 \langle \mathbf{e}_d \cdot \mathbf{P}^*(\omega_d) \mathbf{e}_d \cdot \mathbf{P}(\omega_d) \rangle \quad (1.5)$$

où ω_d est la fréquence de la lumière diffusée, \mathbf{e}_d le vecteur unitaire de la polarisation de la lumière diffusée ($\mathbf{e}_d \parallel \mathbf{E}_d$), L est la longueur de diffusion dans l'échantillon ($V = L^3$), n_s l'indice de réfraction du milieu et $\langle \dots \rangle$ représente la moyenne sur un cycle.

Par cette description macroscopique, la diffusion Raman apparaît comme une modulation de la susceptibilité électronique $\tilde{\chi}$ due aux fluctuations temporelles de \mathbf{U} (le mouvement d'un atome dans notre exemple).

1.3 Description quantique de la diffusion Raman électronique

Nous nous intéressons dans cette partie uniquement aux processus de diffusion Raman électroniques.

1.3.1 Hamiltonien lumière-matière

L'interaction lumière-matière intervient à travers le couplage entre le potentiel vecteur $\hat{\mathbf{A}}$ du champ électromagnétique de la lumière incidente et la charge des électrons. Tout d'abord, nous allons considérer le Hamiltonien du système sans interactions H_0 , c'est-à-dire le Hamiltonien de N électrons libres sans interactions dans un potentiel Coulombien et le champ électromagnétique des photons seuls :

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + H_{Coulomb} + H_{champ} \quad (1.6)$$

où $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ correspond à l'opérateur impulsion, $H_{Coulomb}$ aux interactions Coulombiennes et H_{champ} au champ électromagnétique libre.

Pour rendre compte du couplage lumière-matière, une transformation de l'opérateur impulsion dans la relation 1.6 est nécessaire.

$$\hat{\mathbf{p}}_i \rightarrow \hat{\mathbf{p}}_i - e\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) \quad (1.7)$$

1. LA DIFFUSION RAMAN

avec e la charge de l'électron³ et $\hat{\mathbf{A}}$ le potentiel vecteur du champ électromagnétique dans la jauge de Coulomb ($\nabla \cdot \hat{\mathbf{A}} = 0$).

Le Hamiltonien du système en présence de l'interaction électron-photon devient :

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + H_{Coulomb} + H_{champ} - \frac{e}{m} \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{p}}_i \cdot \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) + \frac{e^2}{2m} \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) \cdot \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) \quad (1.8)$$

Nous pouvons ainsi réécrire le Hamiltonien du système en interaction sous la forme :

$$H = H_0 + H_{e-photon} \quad (1.9)$$

avec ici :

$$H_{e-photon} = -\frac{e}{m} \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{p}}_i \cdot \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) + \frac{e^2}{2m} \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) \cdot \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) \quad (1.10)$$

Le terme $H_{e-photon}$ contient deux termes distincts, l'un en \mathbf{pA} , l'autre en \mathbf{A}^2 . On pose :

$$H_{e-photon} = H_A + H_{AA} \quad (1.11)$$

avec

$$H_A = -\frac{e}{m} \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{p}}_i \cdot \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) \quad (1.12)$$

$$H_{AA} = \frac{e^2}{2m} \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) \cdot \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) \quad (1.13)$$

$H_{e-photon}$ traduit l'interaction électron-photon dans le couplage lumière-matière. L'interaction électron-phonon est un processus Raman du troisième ordre que nous ne traiterons pas ici. Nous nous contenterons de la description classique faite en section 1.2. Dans la section 1.3.2, nous verrons que l'amplitude de diffusion Raman électronique se calcule en traitant en perturbation le Hamiltonien $H_{e-photon}$ au deuxième ordre en \mathbf{A} . Ce qui revient dans notre cas à traiter le terme H_{AA} au premier ordre et le terme H_A au second ordre.

Comme nous traitons un problème impliquant un grand nombre d'électrons, nous allons dorénavant utiliser le formalisme de la seconde quantification [Fetter, 2003]. Dans ce cadre, les termes H_A et H_{AA} s'expriment à l'aide des opérateurs densité électronique $\hat{\rho}$ et courant $\hat{\mathbf{j}}$:

$$H_A = -\frac{e}{m} \int d^3\mathbf{r} \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) \quad (1.14)$$

3. $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

$$H_{AA} = \frac{e^2}{2m} \int d^3\mathbf{r} \, \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{A}}^2(\mathbf{r}) \quad (1.15)$$

En seconde quantification, les opérateurs densité électronique $\hat{\rho}$ et courant $\hat{\mathbf{j}}$ s'écrivent :

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}) \quad (1.16)$$

$$\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m} [\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) (\mathbf{p} \hat{\psi}(\mathbf{r})) - (\mathbf{p} \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})) \hat{\psi}(\mathbf{r})] \quad (1.17)$$

où $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ et $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})$ sont les opérateurs de champ fermioniques de seconde quantification qui détruisent et créent, respectivement, une particule au point \mathbf{r} .

$$\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \hat{c}_{\alpha}^{\dagger} \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \quad (1.18)$$

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha'} \hat{c}_{\alpha'} \phi_{\alpha'}(\mathbf{r}) \quad (1.19)$$

Les fonctions $\phi_{\alpha}(\mathbf{r})$ et $\phi_{\alpha'}(\mathbf{r})$ sont de simples fonctions d'ondes planes correspondant à la position \mathbf{r} et $\hat{c}_{\alpha}^{\dagger}$ et $\hat{c}_{\alpha'}$ sont les opérateurs fermioniques qui créent et détruisent respectivement des électrons dans les états $|\alpha\rangle$ et $|\alpha'\rangle$. Ici de manière générale, α et α' peuvent représenter tous bons nombres quantiques du système électronique (il peut s'agir du moment, de l'indice de bande, du spin, du moment angulaire total, ...).

En jauge de Coulomb, le potentiel vecteur du champ électromagnétique quantifié s'écrit :

$$\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{\kappa}, \mu} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \omega_{\mathbf{\kappa}}}} \mathbf{e}_{\mu} (\hat{a}_{\mathbf{\kappa}, \mu} e^{i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}} + \hat{a}_{\mathbf{\kappa}, \mu}^{\dagger} e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}}) \quad (1.20)$$

Les opérateurs bosoniques $\hat{a}_{\mathbf{\kappa}, \mu}$ et $\hat{a}_{\mathbf{\kappa}, \mu}^{\dagger}$ détruisent et créent respectivement des photons de vecteur d'onde $\mathbf{\kappa}$ et de polarisation \mathbf{e}_{μ} .

En utilisant, les relations de la densité (1.16) et du courant (1.17) en seconde quantification dans les expressions (1.14) et (1.15), on obtient pour H_A et H_{AA} :

$$H_A = -\frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V}} \sum_{\alpha, \alpha', \mathbf{\kappa}, \mu} \hat{c}_{\alpha}^{\dagger} \hat{c}_{\alpha'} \frac{\langle \alpha | \mathbf{p} e^{i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}} | \alpha' \rangle \hat{a}_{\mathbf{\kappa}, \mu} + \langle \alpha | \mathbf{p} e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}} | \alpha' \rangle \hat{a}_{\mathbf{\kappa}, \mu}^{\dagger}}{\sqrt{\omega_{\mathbf{\kappa}}}} \mathbf{e}_{\mu} \quad (1.21)$$

$$H_{AA} = \frac{\hbar e^2}{4\epsilon_0 V m} \sum_{\alpha, \alpha', \mathbf{\kappa}, \mathbf{\kappa}', \mu, \mu'} \hat{c}_{\alpha}^{\dagger} \hat{c}_{\alpha'} \frac{\langle \alpha | e^{i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}} | \alpha' \rangle \hat{a}_{\mathbf{\kappa}, \mu} + \langle \alpha | e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}} | \alpha' \rangle \hat{a}_{\mathbf{\kappa}, \mu}^{\dagger}}{\sqrt{\omega_{\mathbf{\kappa}}}} \times \frac{\langle \alpha | e^{i\mathbf{\kappa}' \cdot \mathbf{r}} | \alpha' \rangle \hat{a}_{\mathbf{\kappa}', \mu'} + \langle \alpha | e^{-i\mathbf{\kappa}' \cdot \mathbf{r}} | \alpha' \rangle \hat{a}_{\mathbf{\kappa}', \mu'}^{\dagger}}{\sqrt{\omega_{\mathbf{\kappa}'}}} \mathbf{e}_{\mu} \mathbf{e}_{\mu'} \quad (1.22)$$

avec

$$\langle \alpha | e^{i\mathbf{\kappa}\mathbf{r}} | \alpha' \rangle = \int d^3\mathbf{r} \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{\kappa}\mathbf{r}} \phi_{\alpha'}(\mathbf{r}) \quad (1.23)$$

$$\langle \alpha | \mathbf{p} \cdot e^{i\mathbf{\kappa}\mathbf{r}} | \alpha' \rangle = \int d^3\mathbf{r} \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \mathbf{p} \cdot e^{i\mathbf{\kappa}\mathbf{r}} \phi_{\alpha'}(\mathbf{r}) \quad (1.24)$$

Nous allons voir plus loin que le terme H_{AA} est à l'origine des transitions électroniques intrabande du premier ordre et que le terme H_A donne lieu à des transitions électroniques du second ordre intrabandes et interbandes.

Excitations de champ cristallin

Les excitations de champ cristallin (Crystal Electric Field, en anglais) proviennent du terme H_A . Cependant, la forme de le Hamiltonien 1.8 n'est pas pratique pour décrire les excitations de champ cristallin car le lien entre le champ électromagnétique et la distribution spatiale des charges autour de l'atome n'est pas explicite. Pour décrire les transitions de champ cristallin, il est préférable d'utiliser le Hamiltonien de Power-Zienau-Woolley [Power, 1959, Woolley, 1971] :

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + H_{Coulomb} + H_{champ} + H_{ED} \quad (1.25)$$

où H_{ED} est le Hamiltonien d'interaction électrique-dipôle :

$$H_{ED} = e \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \hat{\mathbf{E}}_T(0) = e \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{E}}_T(0) \quad (1.26)$$

D représente le moment dipolaire et $\hat{\mathbf{E}}_T(0)$ le champ électrique transverse à $r = 0$.

Le Hamiltonien de Power-Zienau-Woolley s'obtient à partir de le Hamiltonien 1.8 par une transformation unitaire [Loudon, 2000]. L'avantage de cette représentation est de mettre clairement en évidence le terme d'interaction électrique-dipôle H_{ED} responsable des transitions de champ cristallin. Nous ne détaillerons pas davantage ici le traitement théorique des excitations de champ cristallin. La section efficace différentielle et la réponse Raman associées à l'utilisation de le Hamiltonien de Power-Zienau-Woolley sont décrites de façon détaillée dans la Réf. [Cardona, 2000]. Les règles de sélection des excitations de champ cristallin seront décrites section 1.4.2.

1.3.2 Probabilité de transition, densité électronique effective et vertex Raman

L'intensité Raman I_{Raman} est proportionnelle au taux de diffusion Raman, *i.e.* à la probabilité de transition entre un état initial I et un état final F du système. Nous allons expliciter ce taux de diffusion Raman à partir des termes d'interaction électron-photon H_A et H_{AA} .

Dans la section 1.31, nous ferons le lien entre la section efficace de diffusion, à laquelle nous avons accès expérimentalement, et ce taux de diffusion Raman.

D'après la règle d'or de Fermi, le taux de diffusion Raman s'écrit :

$$\Gamma_{I,F} = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{I,F}|^2 \partial(E_F - E_I) \quad (1.27)$$

où E_I et E_F sont les énergies des états initiaux et finaux, respectivement, du système. Le terme $T_{I,F}$ est un élément de matrice qui se développe au second ordre comme :

$$T_{I,F} = \langle F | H_{AA} | I \rangle + \sum_L \frac{\langle F | H_A | L_i \rangle \langle L_i | H_A | I \rangle}{E_I - E_{L_i}} + \frac{\langle F | H_A | L_d \rangle \langle L_d | H_A | I \rangle}{E_I - E_{L_d}} \quad (1.28)$$

$|F\rangle$, $|L_i\rangle$, $|L_d\rangle$ et $|I\rangle$ sont des états quantiques du système total (N électrons + champ électromagnétique quantifié) d'énergies E_F , E_{L_i} , E_{L_d} et E_I . $|I\rangle$ et $|F\rangle$ représentent respectivement les états initiaux et finaux du système. Les états $|L_i\rangle$ et $|L_d\rangle$ représentent quant à eux les états intermédiaires qui font intervenir respectivement la destruction du photon incident et la création du photon diffusé. Pour un processus Stokes, ces états propres du système peuvent se décomposer dans l'espace de Fock comme :

$$\begin{aligned} |I\rangle &= |n_i, n_d = 0\rangle |\mathbf{k}, n\rangle \\ |L_i\rangle &= |n_i - 1, 0\rangle |\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}_i, l\rangle \\ |L_d\rangle &= |n_i, n_d + 1\rangle |\mathbf{k} - \boldsymbol{\kappa}_d, l\rangle \\ |F\rangle &= |n_i - 1, 1\rangle |\mathbf{k} + \mathbf{q}, m\rangle \end{aligned}$$

où $|\mathbf{k}, n\rangle$ représente les états électroniques de Bloch, c'est-à-dire les fonctions d'onde à un électron de vecteur d'onde \mathbf{k} dans la bande d'indice n . n_i et n_d représentent respectivement le nombre de photons incidents et diffusés.

En utilisant le formalisme de la seconde quantification exposé dans la section précédente et en introduisant l'opérateur densité électronique effective $\hat{\rho}_{\mathbf{q}}$, on obtient [Hayes, 2004, Gallais, 2003, Le Tacon, 2006] :

$$T_{i,f} = \frac{e^2 \hbar \sqrt{n_i}}{2\epsilon_0 m V \sqrt{\omega_i \omega_d}} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, m | \hat{\rho}_{\mathbf{q}} | \mathbf{k}, n \rangle \quad (1.29)$$

où ω_i et ω_d sont les fréquences des photons incidents et diffusés. n_i correspond au nombre de photons incidents de l'état initial.

Le taux de diffusion Raman s'écrit alors :

$$\Gamma_{i,f} = \frac{\pi \hbar e^4 n_i}{2\epsilon_0^2 m^2 V^2 \omega_i \omega_d} |\langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, m | \hat{\rho}_{\mathbf{q}} | \mathbf{k}, n \rangle|^2 \partial(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},m} - \epsilon_{\mathbf{k},n} + \hbar\omega) \propto I_{Raman} \quad (1.30)$$

L'opérateur densité électronique effective $\hat{\rho}_{\mathbf{q}}$ n'est rien d'autre que l'opérateur densité électronique classique pondéré par un terme $\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_d)$, appelé vertex Raman, dépendant des

1. LA DIFFUSION RAMAN

polarisations lumineuses incidente \mathbf{e}_i et diffusée \mathbf{e}_d . Le vertex Raman joue un rôle de filtre. Expérimentalement, l'orientation de l'échantillon et le choix des polarisations des lumières incidente et diffusée vont déterminer la symétrie des excitations Raman sondées.

$$\hat{\rho}_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_d) \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}} \quad (1.31)$$

Comme nous l'avons vu dans la section 1.1, il est raisonnable de négliger les vecteurs d'onde des photons et le vecteur d'onde transféré ($q \approx 0$). Dans ce cas, pour un processus Stokes le vertex Raman s'écrit [Hayes, 2004, Gallais, 2003, Le Tacon, 2006] :

$$\gamma_{\mathbf{k},n}(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_d) = \mathbf{e}_d^* \mathbf{e}_i + \frac{1}{m} \sum_{\mathbf{k},l} \frac{\langle \mathbf{k}, m | \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{e}_d^* | \mathbf{k}, l \rangle \langle \mathbf{k}, l | \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{e}_i | \mathbf{k}, n \rangle}{\epsilon_{\mathbf{k},n} - \epsilon_{\mathbf{k},l} + \hbar\omega_i} + \frac{\langle \mathbf{k}, m | \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{e}_i | \mathbf{k}, l \rangle \langle \mathbf{k}, l | \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{e}_d^* | \mathbf{k}, n \rangle}{\epsilon_{\mathbf{k},n} - \epsilon_{\mathbf{k},l} - \hbar\omega_d} \quad (1.32)$$

où $\epsilon_{\mathbf{k},n}$ est l'énergie d'un électron d'impulsion \mathbf{k} dans la bande n .

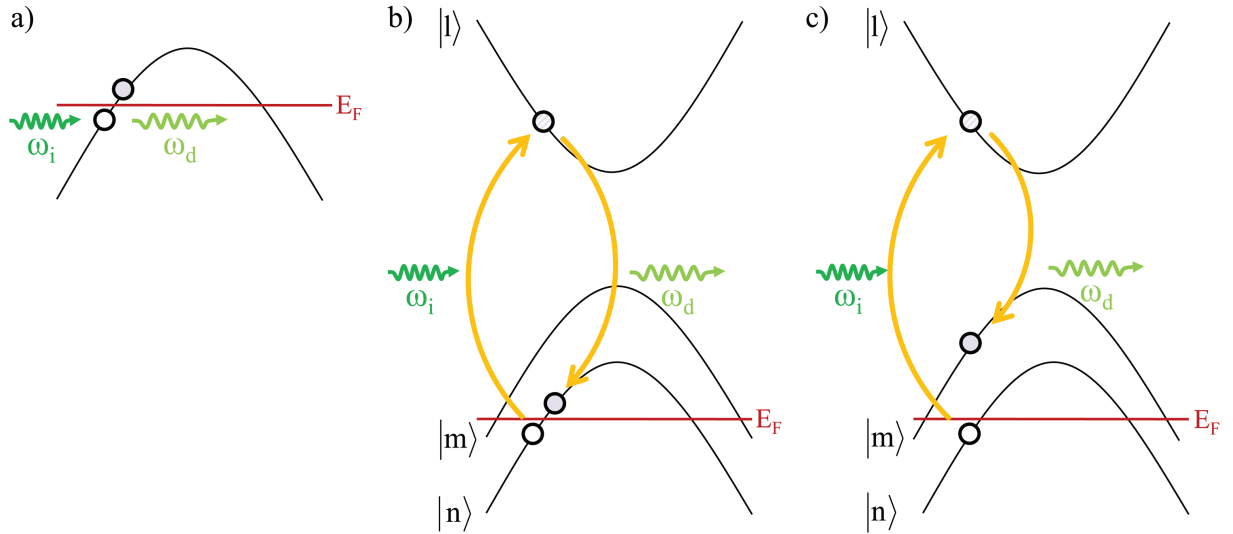


FIGURE 1.4 – a) Diffusion Raman électronique du premier ordre en perturbation (intrabande) b) Diffusion Raman électronique du second ordre en perturbation (intrabande) c) Diffusion Raman électronique du second ordre en perturbation (interbande).

Le premier terme ($\mathbf{e}_d^* \mathbf{e}_i$) correspond à des transitions électroniques du premier ordre intrabandes (Cf. FIG. 1.4 a)). Le deuxième terme ($\frac{1}{m} \sum \dots$) quant à lui implique des transitions électroniques du second ordre qui peuvent être intrabandes ($m = n$) (Cf. FIG. 1.4 b)) ou bien interbandes ($m \neq n$) (Cf. FIG. 1.4 c)). Par ailleurs, lorsque l'énergie du photon incident ou diffusé est égale à celle d'une transition électronique ($\hbar\omega_{i,s} = \epsilon_{\mathbf{k},n} - \epsilon_{\mathbf{k},l}$), ce terme diverge, on parle alors d'effet de résonance.

1.3.3 Section efficace et susceptibilité

Expérimentalement, nous avons accès à la section efficace différentielle $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega}$ qui représente physiquement la probabilité qu'un photon d'énergie initiale $\hbar\omega_i$ soit diffusé inélastiquement dans un angle solide $\partial\Omega$ avec une énergie comprise entre $\hbar\omega_d$ et $\hbar\omega_d + \hbar d\omega$. La section efficace différentielle s'obtient en sommant le taux de diffusion $\Gamma_{i,f}$ (Eq. 1.30) établi précédemment sur tous les états finaux [Devereaux, 2007] :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{r_0^2 \omega_d}{2\pi \omega_i} \int dt e^{i\omega t} \langle \hat{\rho}_{\mathbf{q}}(t) \hat{\rho}_{-\mathbf{q}}(0) \rangle \quad (1.33)$$

où r_0 correspond au rayon classique de l'électron (ou rayon de Thomson), $r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$ et $\langle \dots \rangle$ représente la moyenne sur un cycle.

Nous pouvons également introduire le facteur de structure dynamique :

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{i\omega t} \langle \hat{\rho}_{\mathbf{q}}(t) \hat{\rho}_{-\mathbf{q}}(0) \rangle \quad (1.34)$$

La section efficace différentielle s'écrit alors :

$$\boxed{\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{r_0^2 \omega_d}{\omega_i} S(\mathbf{q}, \omega)} \quad (1.35)$$

La section efficace différentielle ainsi obtenue est directement proportionnelle à la fonction de corrélation "densité-densité" $\langle \hat{\rho}_{\mathbf{q}}(t) \hat{\rho}_{-\mathbf{q}}(0) \rangle$. Autrement dit, la diffusion Raman électronique sonde les fluctuations de la densité de charge effective.

Grâce au théorème de fluctuation-dissipation [Kubo, 1966], les fluctuations à l'équilibre peuvent être reliées à la dissipation sous l'action d'une perturbation extérieure. Dans le cas présent, la partie imaginaire de la fonction de réponse Raman $\chi''(\mathbf{q}, \omega)$ décrit la dissipation d'énergie dans le système sous l'action du champ électromagnétique et le facteur de structure dynamique $S(\mathbf{q}, \omega)$ décrit quant à lui les fluctuations de la densité électronique effective.

$$\boxed{\chi''(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\pi}{\hbar} \frac{1}{1 + n(\omega, T)} S(\mathbf{q}, \omega)} \quad (1.36)$$

avec $n(\omega, T) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$ le facteur de Bose et $\chi''(\mathbf{q}, \omega)$ la partie imaginaire de la fonction de réponse Raman $\chi(\mathbf{q}, \omega) = - \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} i\theta(t) \langle [\hat{\rho}_{\mathbf{q}}(t) \hat{\rho}_{-\mathbf{q}}(0)] \rangle$.

La susceptibilité Raman $\chi''(\mathbf{q}, \omega)$ est proportionnelle au facteur de structure dynamique et donc à l'intensité Raman mesurée $I(\omega)$, modulo le facteur de Bose. Ainsi, pour obtenir la susceptibilité Raman expérimentale, nous multiplions l'intensité Raman mesurée $I(\omega)$ par le facteur $\boxed{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}$.

1.4 Tenseur Raman et règles de sélection

Dans cette partie, nous allons voir que l'utilisation de différentes polarisations pour les lumières incidente et diffusée, lors d'une expérience de diffusion Raman, va nous permettre de sélectionner le signal Raman dans différentes symétries.

De manière générale, l'intensité Raman est toujours proportionnelle au module carré du vertex Raman $|\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_d)|^2$. Or, le vertex Raman peut se contracter avec les vecteurs polarisation incidente \mathbf{e}_i et diffusée \mathbf{e}_d tel que :

$$\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_d) = \mathbf{e}_d^* \cdot \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{e}_i \quad (1.37)$$

où $\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}$ est le tenseur Raman.

L'intensité Raman dépend donc du module carré du tenseur Raman contracté avec les vecteurs de polarisation de la lumière incidente et diffusée :

$$I(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_d) \propto |\mathbf{e}_d^* \cdot \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{e}_i|^2 \quad (1.38)$$

Dans le cadre de la théorie des groupes, le tenseur Raman $\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}$ peut-être décomposé sur la base des représentations irréductibles du groupe ponctuel du cristal lorsqu'on s'intéresse aux règles de sélection d'excitations collectives (phonons, excitations electron-trou,...) ou du groupe ponctuel d'une famille d'atome lorsqu'on s'intéresse aux règles de sélections d'excitations localisées (excitations de champ cristallin,...) [Hayes, 2004]. Afin d'illustrer ce propos, deux exemples de calcul de règles de sélection Raman vont être donnés : le cas des phonons dans le composé URu₂Si₂ et celui des excitations de champ cristallin dans le composé PrRu₄P₁₂.

1.4.1 Règles de sélection pour les phonons dans URu₂Si₂

Le composé URu₂Si₂ possède une symétrie tétragonale et appartient au groupe ponctuel D_{4h} (n° 139, I4/mmm). Dans ce groupe ponctuel, le tenseur Raman se décompose en six représentations irréductibles [Hayes, 2004] :

$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}} = \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{A_{1g}} + \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{A_{2g}} + \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{B_{1g}} + \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{B_{2g}} + \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{E_g(1)} + \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{E_g(2)} \quad (1.39)$$

avec

$$\begin{aligned} \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{A_{1g}} &= \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{A_{2g}} = \begin{pmatrix} 0 & c & 0 \\ -c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{B_{1g}} = \begin{pmatrix} e & 0 & 0 \\ 0 & -e & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{B_{2g}} &= \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{E_g(1)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix} \quad \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{E_g(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -f \\ 0 & 0 & 0 \\ -f & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Dans le composé URu₂Si₂, quatre modes de phonons sont actifs en Raman⁴ : 1 A_{1g}, 1 B_{1g} et 2 E_g. Aucun atome ne vibre avec la symétrie B_{2g}, néanmoins cette symétrie est active en Raman et il est possible d'observer des transitions électroniques en B_{2g}.

Pour connaître, les règles de sélection de chacun de ces modes de phonons, il suffit de calculer l'intensité Raman d'après (1.38) pour différentes configurations de polarisation, dans une orientation d'échantillon donnée⁵.

Par exemple, l'intensité du mode de phonon A_{1g} est non nulle entre autres dans la configuration **a(b, b)ā**, c'est-à-dire pour un vecteur d'onde incident selon l'axe **a** et pour des polarisations incidente et diffusée parallèles à l'axe **b** :

$$I^{A_{1g}} \propto \left| \mathbf{e}_d^* \cdot \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{A_{1g}} \cdot \mathbf{e}_i \right|^2 = \left| \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = |a|^2$$

Dans la même configuration, l'intensité du mode de phonon E_g(1) est nul :

$$I^{E_g(1)} \propto \left| \mathbf{e}_d^* \cdot \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{E_g(1)} \cdot \mathbf{e}_i \right|^2 = \left| \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = 0$$

Pour avoir E_g(1) non nul, il faut par exemple se placer dans la configuration **a(b, c)ā** :

$$I^{E_g(1)} \propto \left| \mathbf{e}_d^* \cdot \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{E_g(1)} \cdot \mathbf{e}_i \right|^2 = \left| \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = |f|^2$$

Toutes les règles de sélection Raman calculées et utilisées pour étudier le composé URu₂Si₂ durant cette thèse sont disponibles dans l'annexe A.1.

1.4.2 Règles de sélection pour les excitations de champ cristallin dans PrRu₄P₁₂

La symétrie d'une excitation de champ cristallin Γ_X est déterminée par le produit direct entre la représentation irréductible du niveau initial Γ_i et celle du niveau final Γ_f [Hayes, 2004] :

$$\Gamma_X = \Gamma_f \otimes \Gamma_i^* \tag{1.40}$$

où Γ_i^* correspond au complexe conjugué de Γ_i .

Les tables de produit direct pour chaque groupe ponctuel sont disponibles dans la littérature [Koster, 1963]. Pour le calcul des règles de sélection des excitations de champ cristallin, on utilise, non pas le groupe ponctuel du cristal comme dans le cas des phonons, mais le groupe ponctuel de l'ion qui possède une couche électronique non remplie. En outre, il va

4. Voir Bilbao crystallographic server disponible en ligne <http://www.cryst.ehu.es/>.

5. Pour plus de commodité, nous utiliserons la notation de Porto : $\mathbf{k}_i(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_d)\mathbf{k}_d$

1. LA DIFFUSION RAMAN

falloir aussi tenir compte de la parité du nombre d'électrons dans cette couche. En effet, lorsque le nombre d'électrons est pair il convient d'utiliser la table de produit direct dans la représentation simple et lorsque le nombre d'électrons est impair il convient d'utiliser la table de produit direct dans la représentation double.

Nous allons maintenant, à titre d'exemple, traiter le cas des excitations de champ cristallin dans le composé $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$. A température ambiante, ce composé appartient au groupe ponctuel T_h (n° 204, $\text{Im}\bar{3}$). Les atomes de Pr^{3+} qui possèdent deux électrons $4f$ (couche incomplète) appartiennent au même groupe ponctuel T_h . Dans ce groupe ponctuel, le tenseur Raman se décompose en six représentations irréductibles [Hayes, 2004] :

$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}} = \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{A_g} + \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{^1E_g} + \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{^2E_g} + \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{T_g^1} + \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{T_g^2} + \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{T_g^3} \quad (1.41)$$

avec

$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{A_g} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix} \quad \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{^1E_g} = \begin{pmatrix} b + 3^{1/2}c & 0 & 0 \\ 0 & b - 3^{1/2}c & 0 \\ 0 & 0 & -2b \end{pmatrix} \quad \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{^2E_g} = \begin{pmatrix} c - 3^{1/2}b & 0 & 0 \\ 0 & c + 3^{1/2}b & 0 \\ 0 & 0 & -2c \end{pmatrix}$$

$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{T_g^1} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \quad \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{T_g^2} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{T_g^3} = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Les ions Pr^{3+} sont dans une configuration $4f^2$ donc nous allons utiliser la table du produit direct en représentation simple, du groupe ponctuel T_h (Table 1.2). Dans le groupe ponctuel T_h , les représentations irréductibles Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 et Γ_4 correspondent⁶ respectivement aux représentations irréductibles A_g , 1E_g , 2E_g et T_g .

Par exemple, on peut voir dans la Table (1.2) qu'une transition entre un niveau Γ_2 et un niveau Γ_4 produit une excitation en Γ_4 (T_g). Pour connaître, les règles de sélection de cette excitation, on utilise la même méthode que celle vue précédemment pour traiter le cas des phonons dans URu_2Si_2 . Dans ce cas, l'intensité en T_g est non nulle, entre autres, dans la configuration $\mathbf{a}(\mathbf{b}, \mathbf{c})\bar{\mathbf{a}}$:

$$I^{T_g} \propto \left| \mathbf{e}_d^* \cdot \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{T_g} \cdot \mathbf{e}_i \right|^2 = \left| \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = |d|^2$$

6. Les symétries des excitations sont données dans la littérature dans deux notations différentes, la notation de Bethe (Γ) et la notation de Mulliken (A, B, E, T). Dans la suite, nous utiliserons la notation de Bethe uniquement pour les excitations de champ cristallin et la notation de Mulliken pour tous les autres types d'excitations. A chaque fois que nécessaire la correspondance entre les deux notations sera rappelée.

ORDRES CACHÉS ET MAGNÉTISME ÉTUDIÉS PAR SPECTROSCOPIE RAMAN EN
CONDITIONS EXTRÊMES

\otimes	$\Gamma_1 = A_{1g}$	$\Gamma_2 = {}^1E_g$	$\Gamma_3 = {}^2E_g$	$\Gamma_4 = T_g$
Γ_1	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4
Γ_2	Γ_2	Γ_3	Γ_1	Γ_4
Γ_3	Γ_3	Γ_1	Γ_2	Γ_4
Γ_4	Γ_4	Γ_4	Γ_4	$\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4$

TABLE 1.2 – Table du produit direct pour groupe ponctuel T_h en représentation simple. Les termes en gras correspondent à l'exemple donné dans le texte.

1.5 Calcul des vertex Raman par l'approximation de la masse effective

L'approximation de la masse effective peut être utilisée pour calculer les vertex en l'absence de phénomènes résonants. En effet, si $\hbar\omega_{i,s} \ll \epsilon_{\mathbf{k},n} - \epsilon_{\mathbf{k},l}$ (Cf. Relation 1.32), alors on peut montrer que le vertex Raman est proportionnel à la contraction du tenseur de la masse effective inverse avec les vecteurs polarisation [Ashcroft, 2002] :

$$\gamma_{\mathbf{k},n}(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_d) = \frac{m}{\hbar^2} \sum_{u,v} e_d^{u*} \left(\frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_u \partial k_v} \right) e_i^v \quad (1.42)$$

où les indices u et v décrivent les directions de l'espace.

Cette expression permet de calculer explicitement le vertex Raman à partir de la structure de bande électronique $\epsilon_n(\mathbf{k})$. Le vertex Raman pour une bande n donnée est proportionnel à la courbure de sa dispersion en énergie dans la direction \mathbf{k} , sélectionnée par les polarisations des champs électriques.

Dans le cadre de l'approximation de la masse effective, les vertex Raman pour chaque représentation irréductible du groupe ponctuel D_{4h} du composé URu_2Si_2 s'écrivent [Devereaux, 2007] :

$$\gamma_{\mathbf{k},n}^{A_{1g}} = \frac{m}{2\hbar^2} \left[\frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_x^2} + \frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_y^2} \right] \quad (1.43)$$

$$\gamma_{\mathbf{k},n}^{A_{1g}^z} = \frac{m}{2\hbar^2} \left[\frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_z^2} \right] \quad (1.44)$$

$$\gamma_{\mathbf{k},n}^{A_{2g}} = \frac{m}{2\hbar^2} \left[\frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_x \partial k_y} - \frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_y \partial k_x} \right] \quad (1.45)$$

$$\gamma_{\mathbf{k},n}^{B_{1g}} = \frac{m}{2\hbar^2} \left[\frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_x^2} - \frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_y^2} \right] \quad (1.46)$$

$$\gamma_{\mathbf{k},n}^{B_{2g}} = \frac{m}{2\hbar^2} \left[\frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_x \partial k_y} + \frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_y \partial k_x} \right] \quad (1.47)$$

$$\gamma_{\mathbf{k},n}^{E_g} = \frac{m}{2\hbar^2} \left[\frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_x \partial k_z} + \frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_z \partial k_x} \right] + \frac{m}{2\hbar^2} \left[\frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_y \partial k_z} + \frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_z \partial k_y} \right] \quad (1.48)$$

L'intensité des vertex dépend de la position dans l'espace des k . Chaque symétrie va donc sonder les parties de la zone de Brillouin où le vertex est intense. Dans le chapitre 4 de cette thèse, nous présentons les vertex Raman du composé URu₂Si₂ (D_{4h}) calculés par X. Montiel. Ces vertex ont été calculés dans le cadre de l'approximation de la masse effective pour des transitions intra-bande et inter-bandes en tenant compte de différentes orbitales [Valenzuela, 2013, Shastry, 1990].

Dans l'approximation de la masse effective le signal mesuré dans la symétrie chirale A_{2g} nécessiterait, dans le système tétragonal D_{4h} , que la dérivée par rapport à ∂k_x ne soit pas équivalente à celle par rapport à ∂k_y , afin d'avoir le vertex $\gamma_{\mathbf{k},n}^{A_{2g}}$ non nul. Une telle surface de Fermi avec une singularité n'a jamais été observée et nous semble donc peu probable. Pour expliquer un signal Raman provenant des excitations élémentaires électron-trou dans la symétrie A_{2g} il faudrait aller au-delà de l'approximation de la masse effective et considérer les différentes contributions résonnantes [Shvaika, 2005].

Chapitre 2

Techniques expérimentales : spectroscopie Raman et haute pression

Dans ce chapitre, je présenterai le dispositif de diffusion Raman que nous avons développé pour réaliser des mesures sous pression et à basse température. Je présenterai le dispositif optique mis en place pour sonder des excitations de très basses énergies sous pression et la cellule de pression à enclumes de diamant utilisée pour nos mesures. Je finirai par une description des cryostats utilisés qui nous permettent l'accès aux basses températures. Je présenterai plus en détail le nouveau cryostat Absolut System adapté spécialement pour les mesures sous pression.

2.1 Défis expérimentaux

Jusqu'alors les mesures de spectroscopie Raman sous pression reportent au mieux des excitations jusqu'à 50 cm^{-1} , mais pas en dessous [Goncharov, 2003, Goncharov, 2012]. Le défi de cette thèse a été de développer un dispositif pour la spectroscopie Raman sous pression et basse température capable de sonder des excitations en dessous de 50 cm^{-1} .

La pression impose de travailler avec des échantillons de toute petite taille, il faut donc améliorer les montages optiques existants pour obtenir un spot laser de petite taille permettant la focalisation de la lumière sur les échantillons. Le design d'un nouveau cryostat pouvant accueillir la cellule de pression a été nécessaire. Minimiser le signal parasite de l'environnement est aussi un défi expérimental important. Au fil de ce chapitre, nous verrons comment nous avons rempli ce cahier des charges pour aboutir au but souhaité.

2.2 Montage optique pour la pression

Le montage optique développé pour les mesures sous pression est présenté FIG. 2.1. La lumière monochromatique provenant d'un laser solide (Cf. section 2.2.3) est filtrée en puissance, en longueur d'onde (filtre non montré) et nettoyée par un filtre spatial (Cf. section 2.2.1). En sortie de ce dernier filtre se trouve la lentille L_0 après laquelle le faisceau élargi

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES : SPECTROSCOPIE RAMAN ET HAUTE PRESSION

est parallèle. Ensuite le faisceau est focalisé par la lentille L_1 . Le choix du jeu de lentilles L_0 et L_1 est discuté section 2.2.1. La collection est composée d'un objectif de microscope longue distance de travail et d'une lentille L_2 . Ensuite le signal est analysé avec un spectromètre T64000 Jobin-Yvon équipée d'une caméra CCD (Cf. section 2.2.2). Nous présentons ici surtout les aspects nouveaux du dispositif.

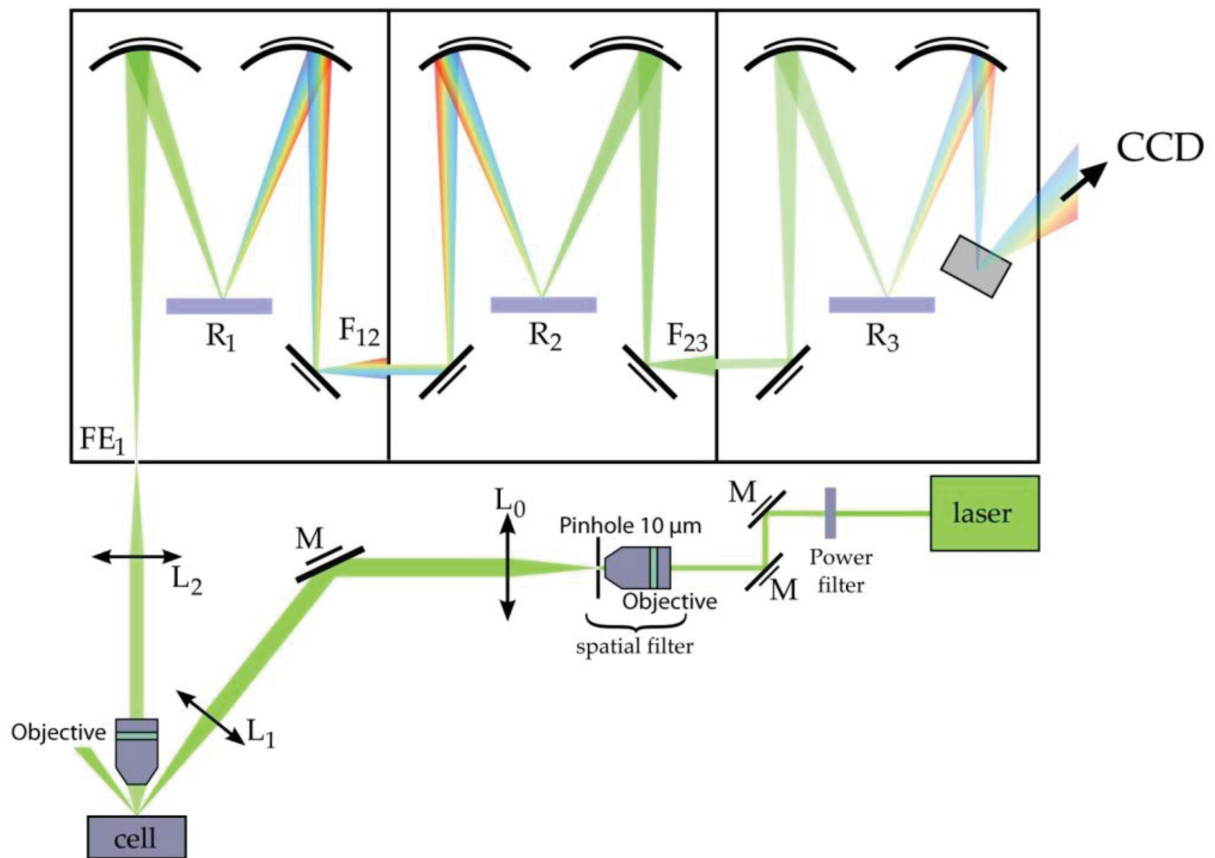


FIGURE 2.1 – Montage optique utilisé pour les mesures de diffusion Raman sous pression.

2.2.1 Chemin optique à 35°

La particularité de notre montage optique par rapport à la plupart des montages Raman conventionnels est de ne pas être dans une géométrie dite de "back-scattering" dans laquelle le faisceau laser incident est perpendiculaire à la face de l'échantillon. En effet, dans cette géométrie le faisceau laser réfléchi doit d'être filtré pour ne pas rentrer dans le spectromètre et il est difficile d'accéder aux basses énergies. Dans notre montage, du fait de la forme de la cellule de pression et de l'accès optique à travers un diamant, le faisceau incident forme un angle de $\sim 35^\circ$ par rapport à la normale de la face de l'échantillon, ce qui permet de plus de

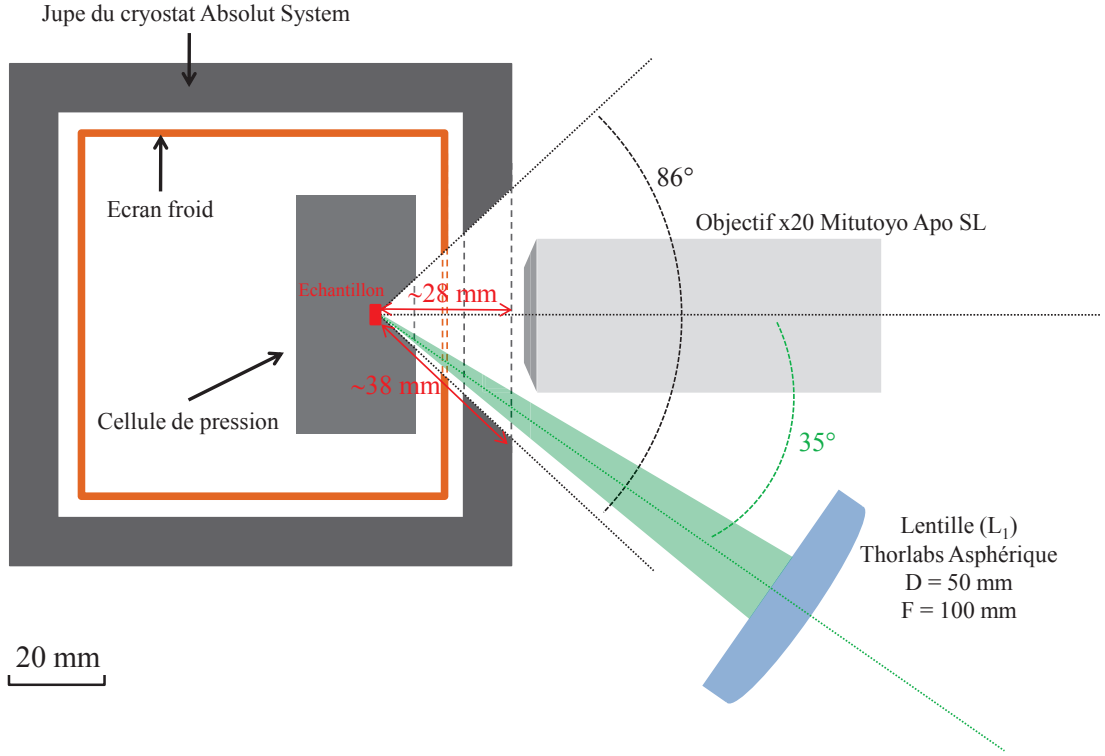


FIGURE 2.2 – Schéma à l'échelle de la cellule de pression dans le cryostat Absolute System et du dispositif optique proche du cryostat.

ne pas capter le faisceau réfléchi avec le dispositif de collection. Nous pouvons ainsi sonder des basses énergies sans avoir recours à l'utilisation de filtres optiques en collection [Goncharov, 2003, Goncharov, 2012].

Comme le montre la Figure 2.2, cette géométrie à 35° contraint le positionnement des optiques devant la cellule. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle nous utilisons une lentille en focalisation et non pas un objectif de microscope. Également pour ces raisons d'encombrement mais aussi pour la qualité du signal détecté, nous utilisons en collection un objectif Mitutoyo APO SL $\times 20$ grande longueur de travail (30,5 mm) corrigé à l'infini et une lentille L₂ achromatique de longueur focale 60 mm et de diamètre 30 mm (Cf. FIG. 2.2 et FIG. 2.1). L'objectif Mitutoyo APO SL $\times 20$ possède une petite ouverture numérique ($ON = 0,28$), ce qui correspond à un angle de collection d'environ 32,5°. Cet angle de collection bien inférieur à l'ouverture de notre cellule (86°) limite donc le signal Raman détecté. Malgré tout, l'utilisation de cet objectif qui possède une faible profondeur de focalisation ($3,5\mu\text{m}$) permet de bien cibler le point de focalisation et de s'affranchir d'une grande partie des réflexions parasites

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES : SPECTROSCOPIE RAMAN ET HAUTE PRESSION

dans la cellule. Ce dispositif de collection possède un grossissement de 6, c'est-à-dire que si le spot focalisé sur l'échantillon est de $15\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre, son image focalisée au niveau de la fente d'entrée du spectromètre mesure $6 \times 15\text{ }\mu\text{m} = 90\text{ }\mu\text{m}$.

Pour obtenir un spot de $15\text{ }\mu\text{m}$, nous avons eu recours à l'utilisation d'un filtre spatial. De plus, nous avons testé différentes combinaisons de lentilles L_0 et L_1 (Cf. FIG. 2.1) afin de retenir pour notre montage final le duo de lentilles qui donnaient un spot d'environ $15\text{ }\mu\text{m}$ et répondaient au mieux à nos contraintes d'encombrement.

Filtre spatial

Le filtre spatial permet de "nettoyer" le faisceau laser qui ne présente pas un profil d'intensité spatiale homogène (ou profil Gaussien). Notre filtre spatial de marque Newport est constitué d'un objectif $\times 20$, suivi d'un pinhole de $10\text{ }\mu\text{m}$ et d'une lentille L_0 (Cf. FIG. 2.1 et FIG. 2.3). Dans le plan focal de l'objectif, le pinhole permet de ne conserver que la tache centrale de la figure d'Airy. Après le pinhole, le profil du faisceau laser est quasiment Gaussien. La lentille L_0 envoie à l'infini le faisceau collimaté avec un diamètre qui va dépendre de sa longueur focale.

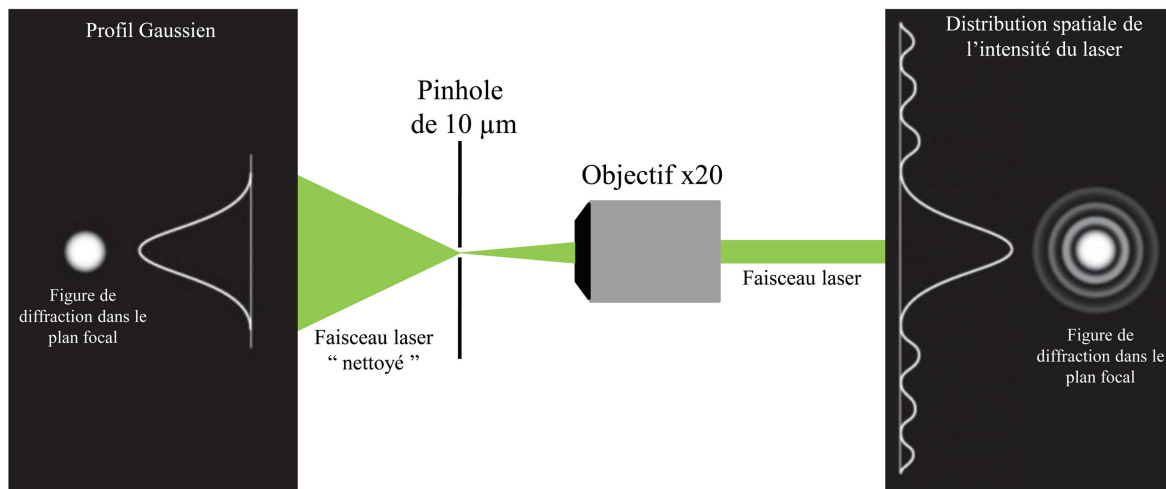


FIGURE 2.3 – Schéma de principe d'un filtre spatial

Choix des lentilles de focalisation

Nous avons testé différentes combinaisons de lentilles L_0 et L_1 afin d'obtenir un spot focalisé après la lentille L_1 (lentille qui focalise le faisceau laser sur l'échantillon) d'un diamètre compris entre $20\text{ }\mu\text{m}$ et $15\text{ }\mu\text{m}$. Bien entendu, il est évident qu'il aurait été plus simple pour obtenir un spot laser de petit diamètre d'utiliser un objectif $\times 20$ grande longueur de travail à la place de la lentille L_1 . Cependant, la distance qui sépare la surface de l'échantillon et la

vitre extérieure de cryostat est trop grande ($\sim 38 \text{ mm}$)(Cf. FIG. 2.2), aucun objectif $\times 20$ n'a une longueur de travail supérieure à 38 mm .

Théoriquement, le diamètre du spot laser focalisé sur l'échantillon est donné par :

$$\varnothing_{spot} = \frac{4}{\pi} \times \frac{\lambda F}{d} \quad (2.1)$$

où λ correspond à la longueur d'onde du laser, F est la longueur focale de la lentille L_1 de focalisation et d le diamètre du faisceau laser parallèle avant la lentille L_1 .

Si l'on focalise le faisceau laser dans un pinhole dont le diamètre d'ouverture est égale à celui du spot focalisé, alors 86,5% de l'intensité de la lumière incidente est transmise à travers le pinhole. Grâce à ce principe nous avons pu mesurer le diamètre du spot focalisé par la lentille L_1 pour différentes lentilles L_0 et L_1 . Le montage optique utilisé pour ce test est représenté FIG. 2.4. Nous avons ajouté une lentille L_2 ($D=25 \text{ mm}$, $F=35 \text{ mm}$), juste après notre pinhole test afin de focaliser le faisceau lumineux sortant du pinhole sur un puissance mètre. Tous nos résultats pour les différentes lentilles L_0 et L_1 testées sont présentés Table 2.1.

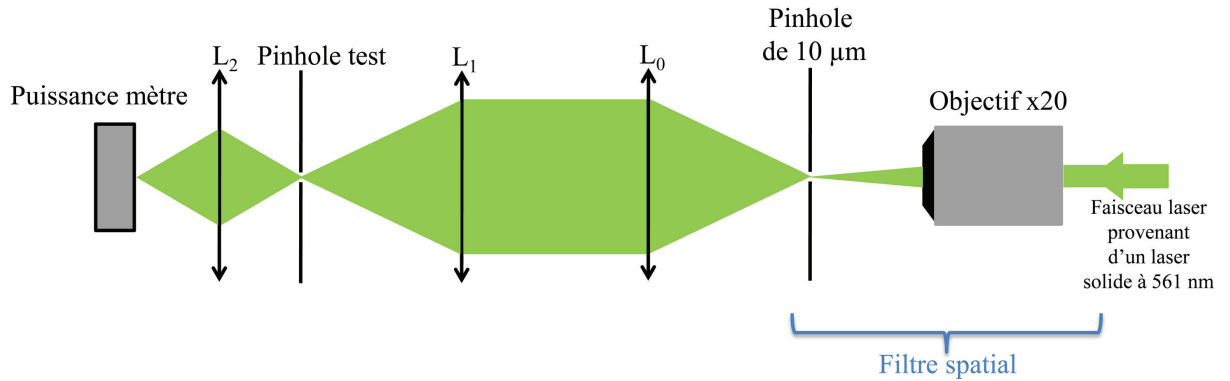


FIGURE 2.4 – Schéma du montage optique utilisé pour mesurer le diamètre du spot focalisé après la lentille L_1 .

Quatre couples de lentilles (L_0/L_1) permettent d'obtenir un spot laser inférieur à $20 \mu\text{m}$. En effet, on peut voir d'après la Table 2.1 que les couples (100 AS/100 AC), (100 AS/75 AC), (100 AS/40 AS) et (140 AC/100 AS) donnent une intensité lumineuse à la sortie d'un pinhole de $20\mu\text{m}$, supérieure ou égale à 86%. Par ailleurs, ces quatre combinaisons de lentilles permettent de mesurer une intensité lumineuse de $\sim 80\%$ à la sortie d'un pinhole de $10\mu\text{m}$. Nous pouvons donc en conclure que la taille du spot laser focalisé est bien comprise entre $20\mu\text{m}$ et $10\mu\text{m}$. Pour notre montage optique final, nous n'avons pas retenu les couples (100 AS/75 AC) et (100 AS/40 AS) car la longueur focale de la lentille L_1 est trop petite et ne répond pas à nos contraintes d'encombrement. En effet, à cause de la place occupée par l'objectif de collection, il ne nous est pas possible d'approcher la lentille L_1 à moins de 80 mm de la fenêtre du cryostat (Cf. FIG. 2.2). Des deux couples de lentilles restantes (100 AS/100 AC) et (140 AC/100 AS), nous avons retenu pour notre montage final, le couple

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES : SPECTROSCOPIE RAMAN ET HAUTE PRESSION

(140 AC/100 AS) car la lentille L_1 est construite pour réduire les aberrations sphériques. En pratique, pour que le diamètre de spot reste bien inférieur à $20\text{ }\mu m$, il est indispensable que la lentille L_1 soit parfaitement perpendiculaire au faisceau laser et que celui-ci la traverse précisément en son centre. Ces réglages particulièrement fins doivent être refaits au début de chaque expérience sous pression.

Lentille sphérique L ₀		Lentille sphérique L ₁		Intensité à la sortie du pinhole			
Diamètre (mm)	Focale (mm)	Diamètre (mm)	Focale (mm)	50 μm	30 μm	20 μm	10 μm
75	85	50	40 AS	92%	89%	84%	Ø
75	85	50	100 AS	91%	81%	Ø	Ø
50	100 AS	50	100 AC	Ø	95%	89%	75%
50	100 AS	50	75 AC	96%	87%	86%	79%
75	75 AC	50	100 AS	95%	93%	85%	60%
50	75	50	100 AS	Ø	74%	59%	Ø
30	80 AC	50	100 AS	96%	86%	72%	Ø
50	100 AS	50	40 AS	98%	Ø	94%	76%
75	85	75	85	67%	57%	Ø	Ø
75	140 AC	50	100 AS	Ø	94%	87%	78%
75	160 AC	50	100 AS	Ø	Ø	81%	69%

TABLE 2.1 – Intensité lumineuse relative à la sortie du pinhole test pour différents couples de lentilles L₀ et L₁. Pour chaque combinaison de lentilles, quatre diamètres de pinhole test ont été utilisés : 50 μm , 30 μm , 20 μm et 10 μm . Les mentions AS et AC désignent, respectivement, des lentilles corrigées des aberrations asphériques et achromatique. Le couple de lentilles représenté en gras a été retenu pour notre montage final.

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES : SPECTROSCOPIE RAMAN ET HAUTE PRESSION

Diamètre du faisceau parallèle

D'après l'équation (2.1), la taille du spot laser est inversement proportionnelle au diamètre du faisceau parallèle d arrivant sur la lentille de focalisation L_1 . Donc en théorie, maximiser d permet d'obtenir un spot laser plus petit. Nous avons testé avec notre montage final, c'est-à-dire avec le couple de lentilles de focalisation 140AC/100AS, l'influence du diamètre du faisceau parallèle sur la taille de spot laser. Afin de pouvoir régler le diamètre du faisceau parallèle, nous avons ajouté un iris sur le trajet optique entre les lentilles L_0 et L_1 . Nous avons ensuite mesuré l'intensité lumineuse à la sortie d'un pinhole test (comme précédemment) de $15\text{ }\mu\text{m}$ pour différentes valeurs de d (Cf. FIG. 2.5). Le maximum d'intensité lumineuse correspond à un spot dont la taille est proche de $15\text{ }\mu\text{m}$. Nous observons que ce maximum d'intensité est obtenu pour $d \approx 12\text{ mm}$ et non pour un diamètre d maximum. Les aberrations géométriques au niveau de la lentille L_1 semblent ainsi être d'autant plus importantes (et donc dégrader le spot laser) que le diamètre du faisceau parallèle d est grand. Lors de toutes nos mesures Raman sous pression, nous avons donc imposé $d=12\text{ mm}$. Bien que l'iris réduise la puissance laser disponible, nous avons quand même accès à une puissance laser maximale de 21 mW au niveau de l'échantillon avec le laser solide à 532 nm de 300 mW .

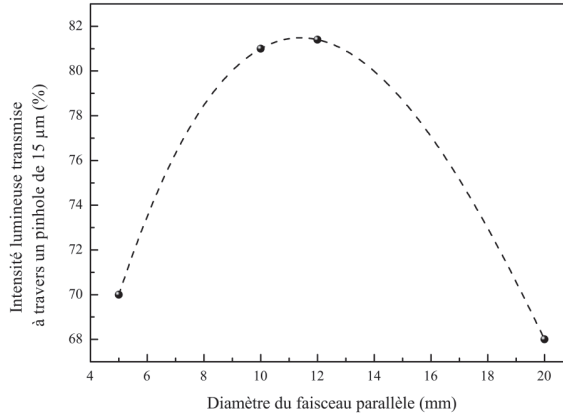


FIGURE 2.5 – Intensité lumineuse relative à la sortie d'un pinhole test de $15\text{ }\mu\text{m}$ pour différents diamètres d de faisceau parallèle.

2.2.2 Spectromètre et détecteur

La lumière diffusée est analysée par un spectromètre triple monochromateur Jobin-Yvon T64000 et détectée par une caméra CCD multi-canaux. Nous possédons deux spectromètres Jobin-Yvon T64000, l'un est équipé d'une CCD possédant des pixels de $13\text{ }\mu\text{m}$ et un rendement quantique moyen de 90% de 480 nm à 700 nm , l'autre est équipé d'une CCD possédant des pixels de $26\text{ }\mu\text{m}$ et un rendement quantique moyen de 40% de 200 nm à 900 nm . Le rôle du spectromètre (Cf. FIG. 2.1) est de séparer spatialement, grâce à des réseaux holo-

graphiques (R1, R2 et R3), les différentes composantes spectrales de la lumière diffusée. Par ailleurs, en configuration triple soustractif, ce spectromètre permet d'éliminer efficacement la diffusion élastique qui est naturellement de 10^6 à 10^9 fois plus intense que le signal Raman. Nous pouvons ainsi détecter des excitations de basse énergie ($< 1\text{meV}$).

Le spectromètre est composé de deux étages. Le prémonochromateur constitue le premier étage entre les fentes FE_1 et F_{23} (Cf. FIG. 2.1). Son rôle est primordial puisqu'il permet d'une part d'éliminer la diffusion élastique et d'autre part de sélectionner la largeur de la plage spectrale sur laquelle on veut travailler grâce à la fente F_{12} . En réduisant l'ouverture de la fente F_{23} , on réduit la largeur de la plage spectrale mesurée. Le second étage, après la fente F_{12} , (Cf. FIG. 2.1) correspond au spectromètre, il analyse spectralement la lumière filtrée par le prémonochromateur à l'aide du réseau holographique R3 (Cf. FIG. 2.1). La lumière est détectée en sortie du spectromètre par une caméra CCD.

Résolution du spectromètre Jobin-Yvon T64000

Le spectre détecté lors de l'analyse d'une source donnée correspond toujours à la convolution du spectre réel de la source avec la réponse instrumentale du spectromètre. Cette réponse instrumentale dépend ici de la taille des fentes FE_1 et F_{23} , de la dispersion des réseaux, de la tailles des pixels de la CCD, du profil de la raie laser, des phénomènes de diffraction, des aberrations et bien entendu de la qualité des composants du système et de l'alignement optique. La réponse instrumentale que l'on mesure est Gaussienne. Sa largeur à mi-hauteur (FWHM), va nous renseigner sur la résolution de nos mesures pour des conditions données. Sa FWHM est donnée par la relation :

$$FWHM = \sqrt{d\lambda_{\text{limite}}^2 + d\lambda_{\text{fente}}^2 + d\lambda_{\text{laser}}^2} \quad (2.2)$$

où $d\lambda_{\text{limite}}$ est la résolution limite du spectromètre gouvernée par les caractéristiques du réseau R3 (Cf. FIG. 2.1), les phénomènes de diffraction et les aberrations, $d\lambda_{\text{fente}}$ est la bande passante qui dépend des dimensions de la fente d'entrée et des pixels de la CCD et λ_{laser} correspond à la largeur naturelle de la raie laser utilisée.

Si l'on néglige les phénomènes de diffraction et les aberrations, nous pouvons considérer que $d\lambda_{\text{limite}} = d\lambda_{\text{réseau}}$ où $d\lambda_{\text{réseau}}$ correspond à la résolution limite du réseau, c'est-à-dire au plus petit écart en longueur d'onde détectable dans les plan d'observation. $d\lambda_{\text{réseau}}$ est donné par [Pérez, 1996] :

$$d\lambda_{\text{réseau}} = \frac{\lambda}{nN} \quad (2.3)$$

où N est le nombre total de traits du réseau et n l'ordre de la figure de diffraction.

Nous utilisons des réseaux de 1800, 900 et 600 traits/mm qui mesurent 76 mm. En prenant $n=1$, on obtient $d\lambda_{1800 \text{ traits/mm}} = 0,0039 \text{ nm}$, $d\lambda_{900 \text{ traits/mm}} = 0.0078 \text{ nm}$ et $d\lambda_{600 \text{ traits/mm}} = 0.0117 \text{ nm}$.

En pratique, $d\lambda_{\text{réseau}}$ est négligeable devant la bande passante $d\lambda_{\text{fente}}$. En outre, nous pouvons aussi négliger le terme λ_{laser} car nous utilisons des lasers solides possédant une

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES : SPECTROSCOPIE RAMAN ET HAUTE PRESSION

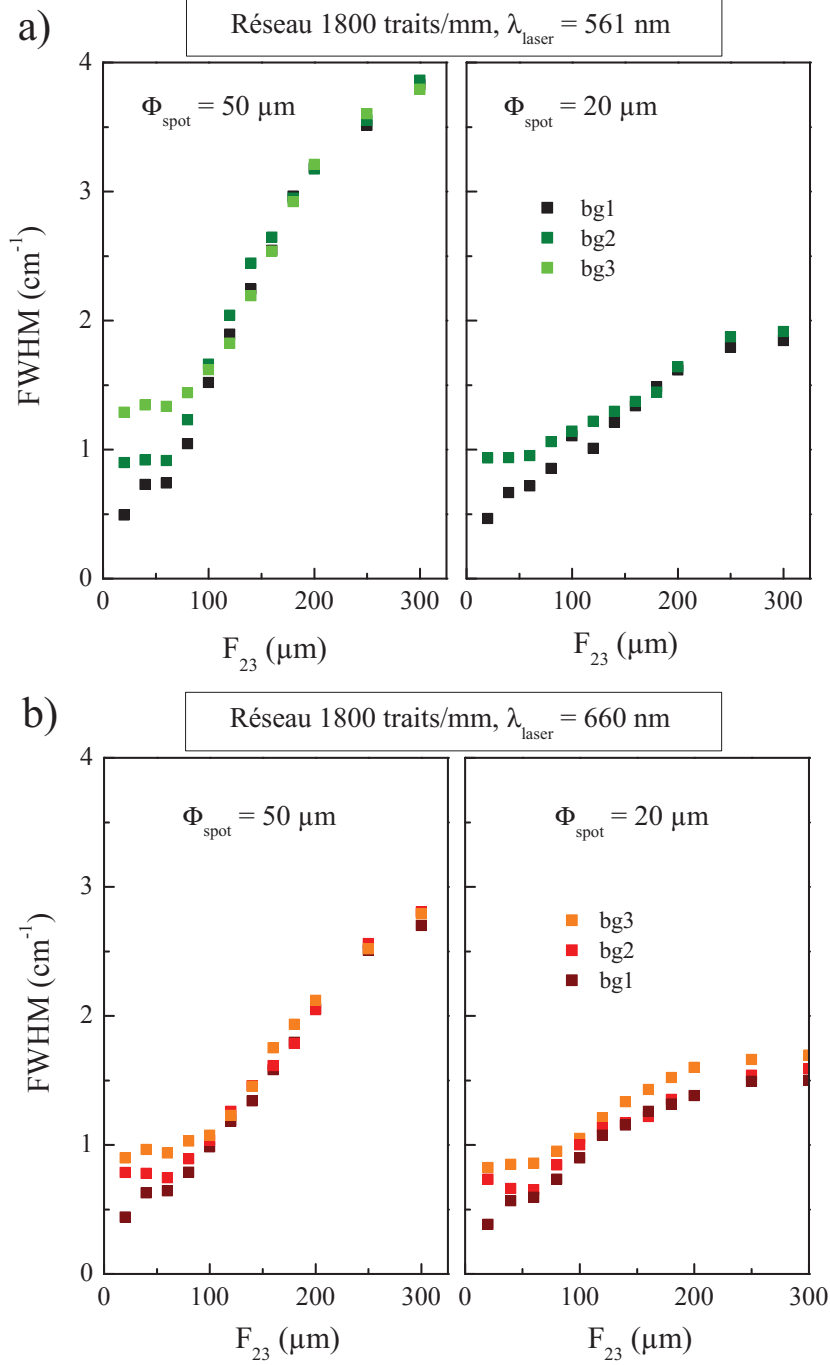


FIGURE 2.6 – FWHM de la réponse instrumentale en fonction de l'ouverture de la fente $FE_1=F_{23}$ pour le réseau 1800 traits/mm à a) 561 nm et b) 660 nm, pour différentes tailles de spot et différents "binning" (Cf. texte). Le grossissement du parcours de collection est de 4.

bande spectrale très fine, inférieure à 1 MHz ($\sim 1 \times 10^{-6} nm$). La FWHM de la réponse instrumentale se résume à :

$$FWHM = d\lambda_{fente} \quad (2.4)$$

Expérimentalement, nous avons déterminé la résolution $d\lambda_{fente}$ du spectromètre T64000 équipé de la CCD possédant des pixels de $26 \mu m$ et du réseau 1800 traits/mm pour différentes tailles de fente d'entrée (ici $FE_1=F_{23}$). Afin de reproduire le plus fidèlement possible les conditions expérimentales de nos mesures Raman, nous avons fait ce test pour deux longueurs d'ondes (561 nm et 660 nm), pour deux tailles de spot sur l'échantillon ($20 \mu m$ et $50 \mu m$ simulées grâce à des pinholes) et à différents "binning". Le "binning" permet de moyenner le signal détecté sur plusieurs pixels. Lorsque que le signal est faible, une augmentation du "binning" permet de réduire le bruit de mesure mais cela se fait au détriment de la résolution pour des ouvertures de fente étroites. Le grossissement du parcours de collection est de 4. Ainsi pour une taille de spot de $50 \mu m$, le spot dans la fente d'entrée est de $200 \mu m$. Nos mesures sont reportées sur la Figure 2.6.

La connaissance de notre résolution expérimentale nous permet de déterminer la largeur intrinsèque des excitations mesurées. Pour cela, nous ajustons les pics d'excitations dans nos spectres par une fonction de Voigt qui est définie comme la convolution d'une Lorentzienne et une Gaussienne. La largeur de la Gaussienne est fixée par la résolution expérimentale du spectromètre (Cf. FIG. 2.6) et nous considérons la largeur de la Lorentzienne obtenue, comme la largeur intrinsèque de notre excitation.

2.2.3 Caractérisation des lasers solides

Au début de cette thèse, nous avons fait l'acquisition de plusieurs lasers solides (Laser Quantum Torus 532 nm, Oxxius 561 nm et Cobolt Flamenco 660 nm) qui présentent l'avantage, par rapport au laser gaz Argon-Krypton, d'avoir une puissance d'émission élevée (quelques centaines de milliwatts) et d'être très stables au cours du temps (fluctuations d'intensité $< 1\%$ sur 8 heures à $\pm 3^\circ C$). Ces lasers, dont le milieu amplificateur est un cristal, peuvent toutefois présenter des raies parasites autour de la longueur d'onde du laser. Nous avons donc caractérisé deux de ces nouveaux lasers : le Laser Quantum 532 nm et le Oxxius 561 nm. Les spectres d'émission obtenus pour chaque laser sont représentés FIG. 2.7. On observe que le laser Torus 532 nm présente des raies parasites intenses autour de $40 cm^{-1}$, $85 cm^{-1}$ et $120 cm^{-1}$ et quelques raies autour de $400 cm^{-1}$, environ 100 fois moins intenses. Le laser Oxxius 561 nm, quant à lui, présente trois raies parasites intenses à environ $20 cm^{-1}$, $40 cm^{-1}$ et $60 cm^{-1}$ et de nombreuses raies au dessus de $60 cm^{-1}$, cependant avec une intensité environ 40 fois plus petite.

Dès lors, pour toutes nos études par spectroscopie Raman utilisant des lasers solides, nous avons utilisé des filtres notch Optigrate [Lumeau, 2006] à 532 nm, 561nm et 660 nm, afin de filtrer les raies parasites. Nous utilisons ces filtres en réflexion en les plaçant juste à la sortie du laser.

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES : SPECTROSCOPIE RAMAN ET HAUTE PRESSION

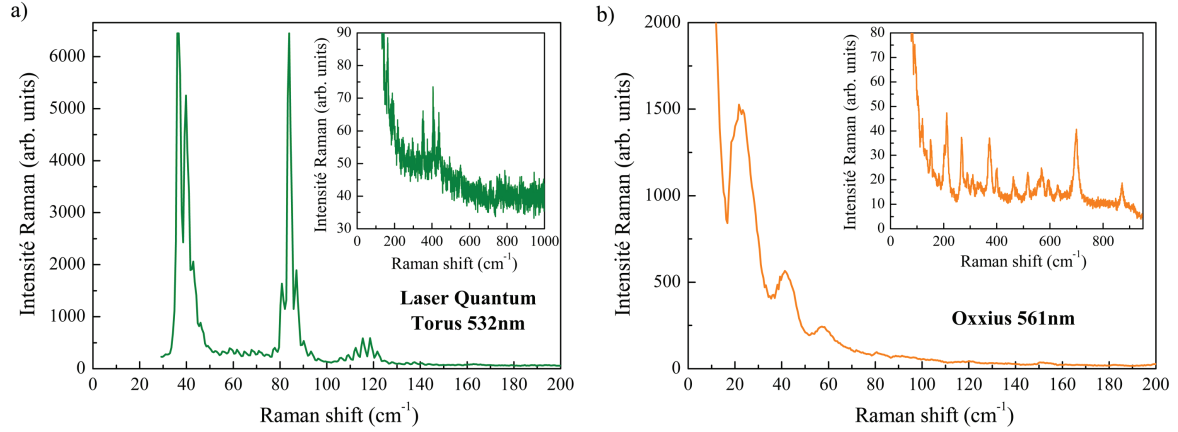


FIGURE 2.7 – a) Spectre d’émission du laser Laser Quantum Torus 532 nm. b) Spectre d’émission du laser Oxxius 561 nm. Les inserts montrent les spectres d’émission à plus haute énergie.

2.3 Pression

2.3.1 Cellule de pression à enclumes de diamant

Nous utilisons une cellule de pression à enclumes de diamant équipée d’une membrane nous permettant de changer la pression *in-situ*. Cette cellule a été conçue à l’IMPMC¹. Une photographie et un schéma de cette cellule de pression sont visibles FIG. 2.8 a) et b). Cette cellule de pression se compose d’un corps cylindrique en Marval 18² de 5 cm de diamètre et de deux sièges en carbure de tungstène sur lesquels sont collés les enclumes en diamant. L’échantillon est placé avec un rubis (manomètre) au centre d’un joint métallique percé pour former la chambre de pression.

La particularité de cette cellule est sa grande ouverture numérique de 86° permise par son design et par l’utilisation d’un diamant de type Boehler sur la partie supérieure. La base des diamants Boehler est taillée de façon conique, ces diamants peuvent être insérés dans le siège (Cf. FIG. 2.8), ce qui offre une stabilité mécanique supérieure [Boehler, 2004] et permet l’utilisation d’un siège avec une plus grande ouverture numérique³.

La taille des diamants à utiliser dépend de la pression que l’on veut appliquer dans la cellule. En effet, la force de pression est proportionnelle à l’aire sur laquelle est appliquée la pression, donc si l’on souhaite atteindre des pressions élevées sans endommager la cellule il est nécessaire de réduire la taille des diamants. Pour nos mesures, nous avons utilisé des

1. Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (Université Paris 6), collaboration avec Pascal Munsch et Gilles Le Marchand.

2. Alliage composé de 57,1% de nickel, 25,4% de cobalt, 15,4% de molybdène, 1,5% de titane et 0,9% de carbone.

3. Voir aussi le site web du fabricant Almax-Easylab disponible en ligne [http ://www.almax-easylab.com/DiamondSelectionPage.aspx](http://www.almax-easylab.com/DiamondSelectionPage.aspx).

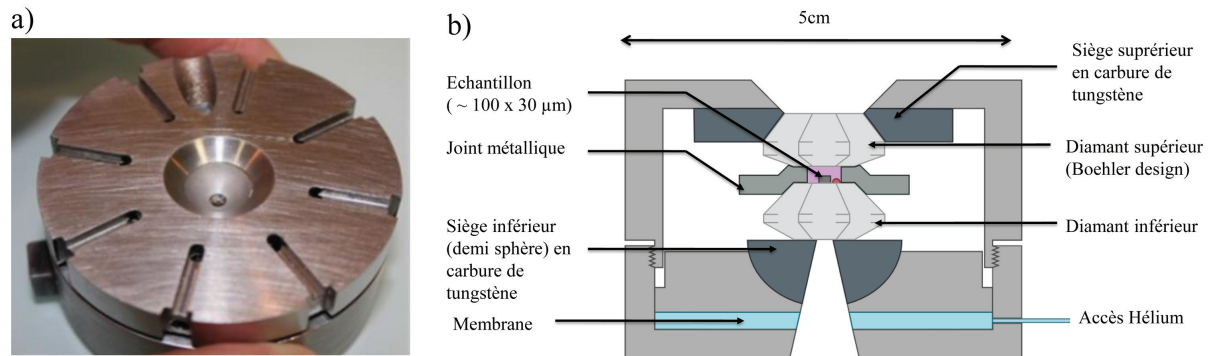


FIGURE 2.8 – a) Photographie de la cellule de pression. b) Schéma de la cellule de pression.

diamants dont la culasse mesure $800\mu\text{m}$. Ce qui nous permet d'atteindre des pressions de 17 GPa (Cf. section 2.3.1).

Montage de la cellule pression

Le montage d'un échantillon dans la cellule de pression est une étape délicate qui demande patience et minutie. En effet, le diamètre de la chambre de pression est de $350\mu\text{m}$, ce qui impose l'utilisation d'échantillons de petites tailles ($100 \times 100\mu\text{m}$) et de faible épaisseur ($30\mu\text{m}$). En outre, le gradient de pression n'étant pas uniforme à l'intérieur de la chambre de pression [Eremets, 1996], il est aussi important d'avoir un échantillon de taille réduite afin de garantir de bonnes conditions d'hydrostaticité.

La première étape de montage consiste à préparer le joint métallique qui forme la chambre de pression. Nous utilisons des joints en acier de $500\mu\text{m}$ d'épaisseur que nous indentons dans la cellule en appliquant dans la membrane une pression d'hélium d'environ 120 bar. Après cette étape, le joint épouse parfaitement la forme des diamants et son épaisseur est d'environ $70\mu\text{m}$. Ensuite, il ne reste plus qu'à percer le joint manuellement avec des micro-forets pour obtenir un trou parfaitement centré de $350\mu\text{m}$ de diamètre. Un bon centrage du trou est primordial pour une bonne tenue mécanique du joint lors de la mise sous pression. Après avoir placé le joint percé sur le diamant supérieur (boehler) en respectant l'indentation initiale, l'échantillon est posé au centre de la culasse du diamant inférieur (côté membrane). On dépose un petit rubis (graine ou ball) près de l'échantillon afin de mesurer la pression. La cellule est ensuite chargée à l'IMPMC avec le milieu transmetteur gazeux (argon ou hélium) ; elle est fermée par serrage mécanique. La pression initiale minimum obtenue à 300 K après le chargement est $\sim 0,2$ GPa.

Fonctionnement de la cellule pression à membrane

Pour appliquer une pression sur l'échantillon dans notre cellule, nous injectons de l'hélium gaz ultra pur 6.0 dans la membrane de la cellule via un capillaire de $1/16''$, à l'aide d'un chargeur gaz manuel PDS 200 conçu par l'entreprise BETSA (Cf. FIG. 2.9 a)). Lorsque la

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES : SPECTROSCOPIE RAMAN ET HAUTE PRESSION

membrane se gonfle l'enclume inférieure applique une pression sur le joint qui est transmise à l'échantillon par le milieu transmetteur. Le choix du milieu transmetteur dépend de la pression maximale que l'on désire appliquer. Pour des mesures inférieures à 10 GPa l'argon permet d'obtenir une pression bien hydrostatique sur l'échantillon, pour des mesures au delà de 10 GPa il est préférable d'utiliser l'hélium pour garantir l'hydrostaticité [Klotz, 2009].

La Figure 2.9 b) montre l'évolution de la pression à l'intérieur de la cellule en fonction de la pression appliquée dans la membrane lors d'une mesure à température ambiante. Lors de cette mesure à 300 K, la cellule a été chargée avec une pression initiale de 0,8 GPa. Jusqu'à 30 bar de pression dans la membrane, la pression dans la cellule n'augmente pas. En appliquant une pression de 110 bar dans la membrane, nous avons atteint une pression d'environ 12 GPa au niveau de l'échantillon. Les sièges en carbure de tungstène tolèrent une pression maximale de 140 bar dans la membrane, limitant notre montée en pression. Il faut donc être prudent à l'approche de cette valeur maximale et surtout ne jamais la dépasser sous peine d'endommager la cellule.

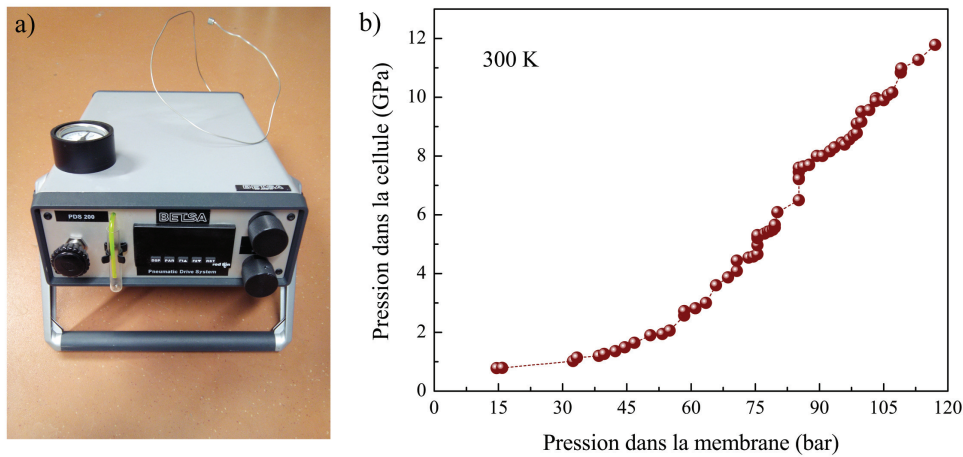


FIGURE 2.9 – a) Photographie de chargeur gaz manuel BETSA PDS 200 b) Évolution de la pression à l'intérieur de la cellule en fonction de la pression appliquée dans la membrane lors d'une mesure à température ambiante.

A basse température l'application de la pression se fait à travers le même capillaire de 1/16" connecté dans le cryostat. Avant la mise en froid, le capillaire est purgé pour éviter la formation de bouchons à basse température (condensation d'impuretés). Pour se faire, nous pompions le capillaire à 1×10^{-5} mbar et le remplissons d'hélium pur 5 fois successives.

Lorsque l'on refroidit la cellule de 294 K à 4,2 K, en gardant une pression constante dans la membrane, la pression dans la cellule augmente en moyenne de ~ 2 GPa sans que l'on puisse la contrôler (Cf. FIG. 2.10). Cette augmentation en pression à la mise en froid, vraisemblablement due à la contraction des matériaux de la cellule, peut être très contraignante lorsque l'on désire suivre un effet physique qui se produit à moins de 3 GPa à basse température. Dans ce cas, il sera préférable d'utiliser des diamants de plus grande

culasse afin de travailler à plus basse pression et avec des pas en pression plus fins. Lors de notre premier test à 4,2 K, nous avons augmenté progressivement la pression dans la membrane (Cf. FIG. 2.10 a)) afin de voir quelle pression maximale dans la cellule nous pouvions atteindre. Il s'avère qu'en appliquant une pression de 125 bar dans la membrane nous avons atteint seulement 6,5 GPa dans la cellule, ce qui est bien inférieur aux 12 GPa de pression obtenus à température ambiante pour la même pression dans la membrane (Cf. FIG. 2.9 b)). La pression effective appliquée au niveau de la membrane peut être différente de la pression sortant du gonfleur Betsa. Le manque de mobilité de l'enclume inférieure à basse température (dû à la contraction des matériaux et à un trop bon ajustement des éléments entre eux) pourrait aussi être en cause. Lorsque nous avons réchauffé à 200 K (Cf. courbe vert foncé FIG. 2.9 b)) la pression dans la cellule a augmenté jusqu'à 14 GPa. Ensuite nous avons refroidi de nouveau à 4,2 K et comme au premier refroidissement la pression dans la cellule a augmenté pour atteindre 16 GPa. Il est donc possible avec notre dispositif d'atteindre des pressions de presque 20 GPa à basse température en réchauffant légèrement avant d'augmenter la pression dans la membrane. Nous avons utilisé cette méthode lors de la mesure sous pression à basse température du composé $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ (Cf. FIG. 2.10 b)). Pour augmenter la pression à basse température, nous réchauffons la cellule légèrement (30 K) pour rendre l'enclume inférieure plus mobile et être certains de n'avoir que de l'hélium gaz dans le capillaire. Ensuite nous augmentons la pression dans la membrane et redescendons à 4,2 K. Avec cette façon de procéder, nous avons atteint une pression maximale de 17 GPa à 4,2 K.

Mesure de la pression

Depuis les années 70, le rubis (Al_2O_3) joue un rôle majeur en physique des hautes pressions. En effet, la dépendance en pression de l'énergie de ses raies de fluorescence R1 et R2, a fait de lui un manomètre incontournable dans la plupart des mesures de spectroscopie optique sous pression [Piermarini, 1975, Forman, 1972, Barnett, 1973]. Les raies de fluorescence R1 et R2 proviennent des impuretés Cr^{3+} contenues dans le rubis [Eggert, 1989, Syassen, 2008]. Dans des conditions ambiantes, on mesure les pics de fluorescence R1 et R2 à 694,2 nm et 692,8 nm, respectivement. Sous pression et en variant la température, les énergies des raies R1 et R2 varient [Mao, 1986, Rekhi, 1999]. En pratique en relevant l'énergie de la raie R1 sur nos spectres, nous sommes en mesure de remonter à la valeur de la pression dans la cellule.

D'autre part, afin de mesurer la pression avec la plus grande précision possible, il est important que les raies R1 et R2 soient relativement étroites à pression ambiante. Nous avons donc testé trois types de rubis : des rubis ball de l'IMPMC, des rubis ball de chez Almax et des graines de rubis concassées. Les raies de fluorescences de ces différents rubis sont présentées figure 2.11. Nous observons que même sous une pression de presque 9 GPa, les rubis ball de l'IMPMC présentent des raies de fluorescence deux fois plus étroites que ceux vendus par Almax. Étonnamment, même les graines de rubis qui en général possèdent des raies R1 et R2 plus larges, nous donnent ici des raies plus étroites que les rubis ball Almax. Nous avons recuit les rubis ball Almax 8 jours sous ultra vide pour tenter d'améliorer leurs

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES : SPECTROSCOPIE RAMAN ET HAUTE PRESSION

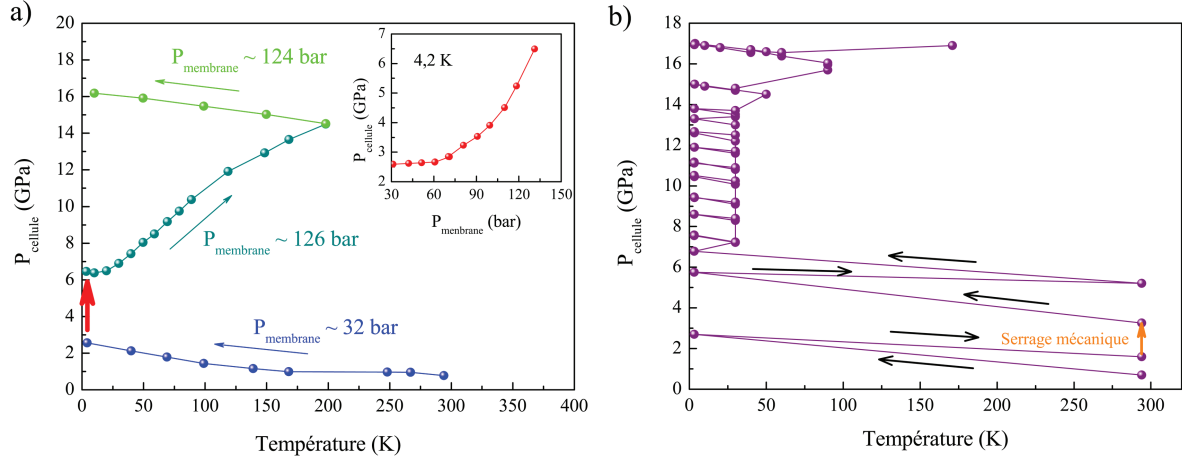


FIGURE 2.10 – a) Évolution de la pression dans la cellule lors d’une mesure test d’un échantillon de silicium à basse température. La cellule a été chargée initialement avec de l’argon gaz. Les flèches indiquent le sens de variation de la température. Les montés et descentes en température ont été faites en maintenant une pression constante dans la membrane. La flèche rouge indique la montée en pression à 4,2 K que nous avons réalisée en faisant croître la pression dans la membrane (insert) b) Évolution de la pression dans la cellule lors de la mesure du composé $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ à basse température. La cellule avait été chargée initialement avec de l’hélium gaz. Les flèches indiquent le sens de variation de la température. Toutes les augmentations de pression à température constante (à 30 K) ont été faites en faisant croître la pression dans la membrane. La flèche orange indique une augmentation de la pression dans la cellule réalisée par serrage mécanique à température ambiante.

raies de fluorescence mais sans succès. Naturellement, nous avons donc choisi d’utiliser des rubis ball de l’IMPMC pour nos mesures.

2.3.2 Signal Raman dans la cellule de pression

Nous voulons à la fois avoir un bon signal Raman et un bon rapport signal/bruit (fond extrinsèque). Nous avons donc caractérisé le signal Raman obtenu avec la cellule.

Avec notre montage, le signal Raman détecté sous pression à basse température est réduit de presque 80% par rapport à une mesure Raman à pression ambiante avec un montage optique à 90° (Cf. FIG. 2.12). En effet, 40% du signal est perdu par l’utilisation de la cellule de pression et les autres 40% sont perdus au niveau du montage optique à 35° .

Par ailleurs, les diamants de la cellule de pression, ainsi que le milieu transmetteur utilisés peuvent avoir une contribution importante dans le signal Raman détecté. Ce signal parasite qui se superpose au signal du composé à étudier se doit d’être le plus faible possible. Nous avons donc caractérisé ces différentes contributions parasites.

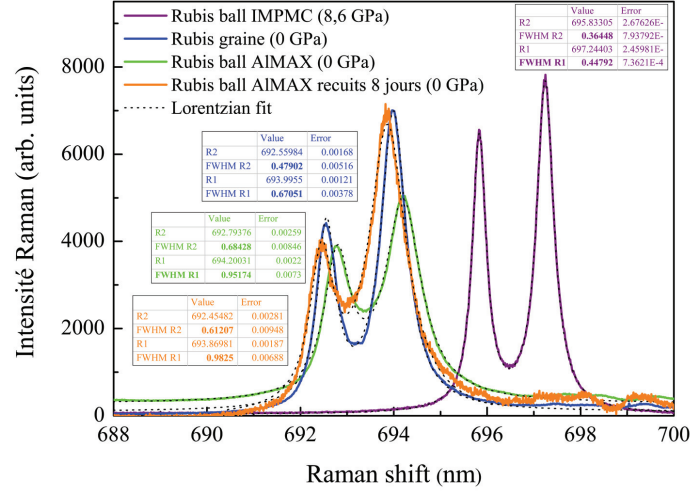


FIGURE 2.11 – Spectres de fluorescence des rubis ball de l’IMPMC, des rubis ball de chez Almax et des graines de rubis. Les traits pointillés correspondent à des fits Lorentziens.

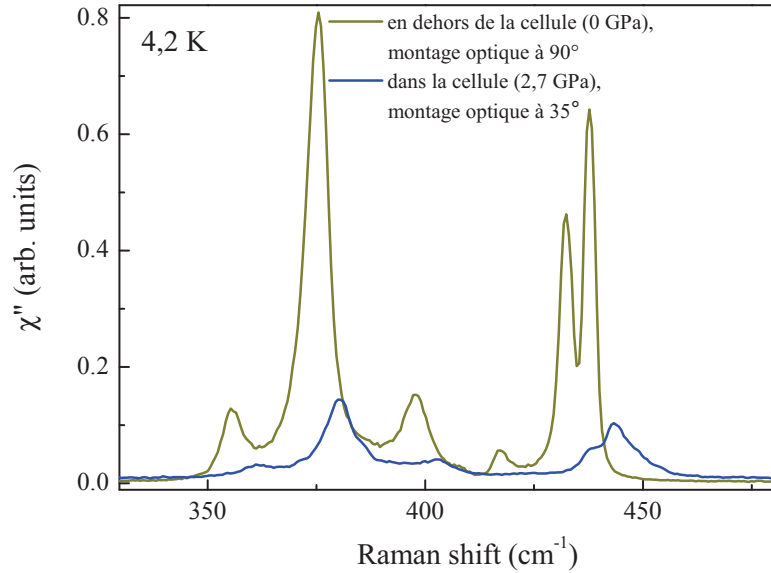


FIGURE 2.12 – Spectres Raman des phonons dans le composé $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ normalisés à la même puissance.

Caractérisation des diamants et signal parasite des diamants

Nous avons caractérisé par spectroscopie Raman trois types de diamant différents : un diamant naturel et deux diamants synthétiques (type IIas (HPHT) et IIac (CVD), achetés

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES : SPECTROSCOPIE RAMAN ET HAUTE PRESSION

chez almax-easylab). La FIG. 2.13 présente les spectres Raman obtenus pour les différents diamants. Tous les diamants présentent un phonon intense à 1332 cm^{-1} (Cf. FIG. 2.13 a) et insert FIG. 2.13 a)). Nous avons normalisé tous les spectres sur l'intensité de ce phonon afin de pouvoir comparer la contribution au fond électronique de chaque type de diamants. Par ailleurs, pour tous types de diamant, plusieurs excitations moins intenses et plus larges sont visibles entre 2100 et 2700 cm^{-1} , vraisemblablement dues à des processus de diffusion double des phonons [Solín, 1970]. Le diamant naturel présente le fond le plus intense en dessous de 2000 cm^{-1} , ce qui est peu surprenant puisque l'on sait que les diamants naturels contiennent de nombreuses impuretés qui agissent comme des centres diffuseurs. Le diamant synthétique de type IIas possède le fond le plus faible sur toute la gamme spectrale étudiée. Pour ce diamant, le rapport de l'intensité du fond, en dessous de 600 cm^{-1} , sur l'intensité du phonon à 1332 cm^{-1} est d'environ $1/10000$. Nous avons donc choisi de monter ce type de diamant dans notre cellule de pression. Le diamant synthétique de type IIac bien qu'il possède un fond un peu supérieur au type IIas reste utilisable en dessous de 600 cm^{-1} . Cependant, au dessus de 2000 cm^{-1} , il possède un fond très intense et même supérieur au fond du diamant naturel. De plus, le spectre du diamant IIac montre un nouveau pic à 1423 cm^{-1} (Cf. flèches mauve, FIG. 2.13). Ce pic à 1423 cm^{-1} semble être dû à de la luminescence causée par des défauts structuraux, en particulier à des inclusions de carbone dans une structure non diamant [Knight, 1989].

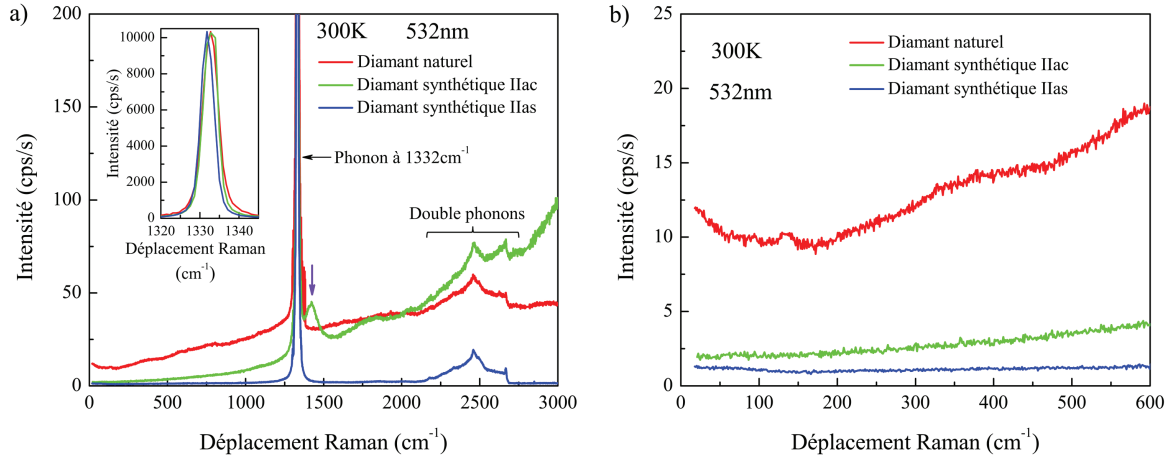


FIGURE 2.13 – a) Spectres Raman de trois diamants différents : un diamant naturel et deux diamants synthétiques (type IIas et IIac, achetés chez almax-easylab). L'insert montre le phonon du diamant à 1332 cm^{-1} . Les spectres ont été normalisés entre eux via l'intensité du phonon à 1332 cm^{-1} . La flèche mauve pointe un pic observé uniquement dans le spectre du diamant synthétique IIac. b) Spectres Raman des trois diamants à basse fréquence.

Après avoir monté des diamants synthétiques de type IIas dans notre cellule de pression, nous avons mesuré l'intensité de leur signal Raman comparativement à celui de l'échantillon de silicium pur placé dans la cellule. Il est en effet primordial de maximiser le rapport

$\frac{I_{\text{échantillon}}}{I_{\text{diamant}}}$ en optimisant notre montage optique. Pour se faire, nous avons comparé l'intensité du phonon du silicium à 521 cm^{-1} à celle du phonon du diamant à 1332 cm^{-1} , pour deux ouvertures de fente d'entrée du spectromètre différentes (Cf. FIG. 2.14). Pour une fente d'entrée de $200 \mu\text{m}$, on obtient $\frac{I_{\text{échantillon}}}{I_{\text{diamant}}} = \frac{8000 \text{ cps/s}}{511000 \text{ cps/s}} \approx 1,6 \times 10^{-2}$ et pour une fente d'entrée de $120 \mu\text{m}$, on obtient $\frac{I_{\text{échantillon}}}{I_{\text{diamant}}} = \frac{7800 \text{ cps/s}}{258000 \text{ cps/s}} \approx 3,0 \times 10^{-2}$. Dans ce cas, nous constatons que réduire la taille de la fente d'entrée du spectromètre de $200 \mu\text{m}$ à $120 \mu\text{m}$, nous a permis de gagner presque un facteur 2 sur le rapport $\frac{I_{\text{échantillon}}}{I_{\text{diamant}}}$ tout en conservant quasiment la même intensité sur le signal du silicium. Par ailleurs, il est important de rappeler que pour ces diamants, le rapport de l'intensité du fond, en dessous de 600 cm^{-1} , sur l'intensité du phonon à 1332 cm^{-1} est d'environ $1/10000$. Ce qui signifie, dans ce cas, que la contribution des diamants au signal à 521 cm^{-1} est de 25,8 coups par seconde. La contribution des diamants reste donc petite devant les 8000 cps/s du phonon du silicium.

Nous venons de voir que réduire la taille de la fente d'entrée du spectromètre permet de diminuer significativement le signal provenant du diamant dans la cellule. Il est donc important de conserver un spot de petite taille sur l'échantillon car plus ce spot est petit, plus l'on peut fermer la fente d'entrée du spectromètre sans perdre le signal de l'échantillon. D'autre part, réduire la taille de la fente d'entrée du spectromètre permet de mesurer plus bas en énergie et avec une meilleure résolution (Cf. Section 2.2.2). L'autre point primordial pour minimiser le signal du diamant est de s'assurer qu'à chaque pression mesurée, le spot est bien focalisé sur la face de l'échantillon et non à l'intérieur du diamant. Ce réglage est délicat, en particulier à des pressions où la distance entre le diamant supérieur (Boehler) et la face de l'échantillon est considérablement réduite. Bien entendu, il sera à chaque fois nécessaire d'optimiser la focalisation du dispositif de collection.

Grâce à l'optimisation de notre dispositif Raman sous pression, nous sommes capables de sonder des excitations de très basses énergies dans la matière. Par exemple, nous avons pu détecter les excitations d'onde de spin du composé multiferroïque BiFeO_3 jusqu'à 6 cm^{-1} ($\sim 0.74 \text{ meV}$) (Cf. FIG. 2.15). Deux pics parasites sont observés à $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$, d'après les mesures de diffusion Brillouin, il s'agit de phonons acoustiques du diamant [Grimsditch, 1975]. Il sera difficile de s'affranchir complètement de ces signaux parasites en dessous de 6 cm^{-1} .

Milieux transmetteurs

Le milieu transmetteur doit avoir une bonne hydrostaticité afin de transmettre une pression isotrope sur l'échantillon. Il existe de nombreux milieux transmetteurs [Klotz, 2009], mais nous avons besoin d'un milieu transmetteur dépourvu de signal Raman afin de ne pas ajouter de signal parasite à celui de l'échantillon étudié.

Nous avons utilisé l'argon et l'hélium. A 300 K, l'argon se solidifie à 1,4 GPa et conserve une bonne hydrostaticité jusqu'à 9 GPa. Cependant, en focalisant notre faisceau laser dans l'argon à l'intérieur de notre cellule, nous avons constaté l'apparition d'un pic à $\sim 10.5 \text{ cm}^{-1}$ dans nos spectres Raman au dessus de 1,4 GPa, c'est-à-dire dans la phase argon solide (Cf. FIG. 2.16). Ce pic n'est pas très intense et n'est pas visible lorsque le spot laser est bien

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES : SPECTROSCOPIE RAMAN ET HAUTE PRESSION

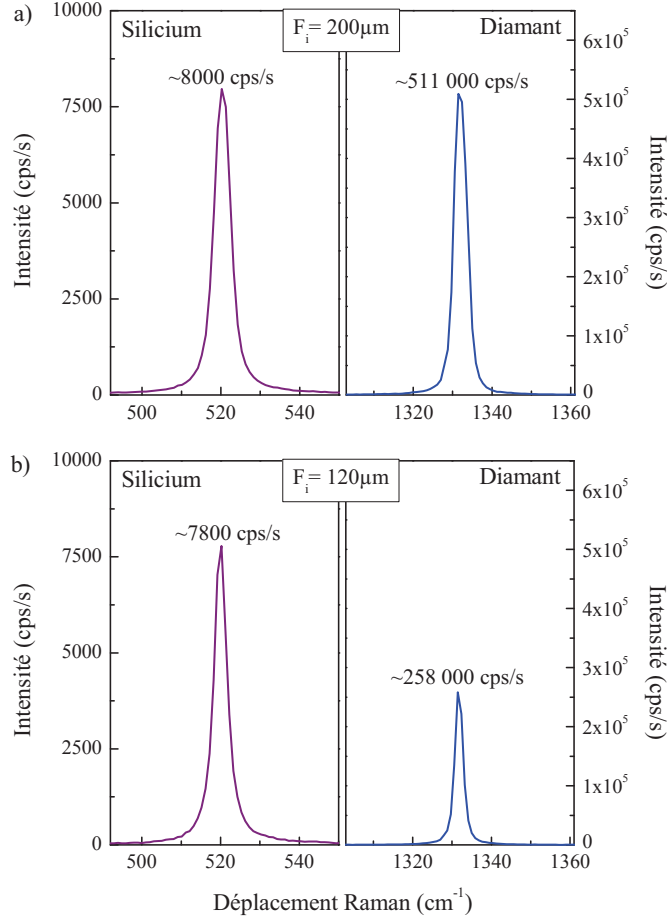


FIGURE 2.14 – Spectres Raman des phonons du silicium et du diamant dans notre cellule de pression à enclumes de diamant pour une ouverture de fente d’entrée du spectromètre de $200 \mu m$ (a) et $120 \mu m$ (b).

focalisé sur l’échantillon étudié. L’hélium présente quant à lui une très bonne hydrostaticité jusqu’à 23 GPa et il se solidifie à 12.1 GPa (à 300K). C’est de loin le meilleur milieu transmetteur (pour son hydrostaticité) connu à ce jour. De plus, nous n’avons détecté aucun signal Raman parasite dans l’hélium sur la plage spectrale étudiée ($<1000 \text{ cm}^{-1}$), y compris dans sa phase solide.

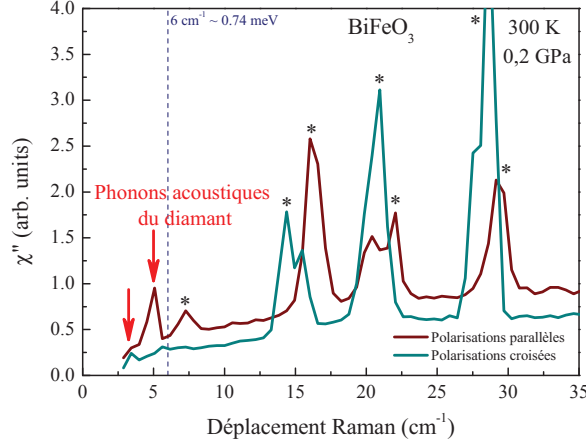


FIGURE 2.15 – a) Spectres Raman à 0,2 GPa des excitations d'onde de spin (*) du composé multiferroïque BiFeO_3 . Les flèches rouges pointent les phonons acoustiques du diamant supérieur de la cellule de pression à $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$.

2.4 Basses températures et champ magnétique

2.4.1 Cryostat pulse tube

Afin de pouvoir réaliser des mesures Raman sous pression et à basse température (4 K), nous avons acheté un nouveau cryostat dont nous avons fait dessiner la jupe sur mesure afin qu'il puisse accueillir notre cellule de pression. Nous voulions de surcroît que ce cryostat fournisse une puissance de froid suffisante pour refroidir notre cellule de pression, une ouverture optique importante et de faibles vibrations en fonctionnement. En effet, lors d'une expérience Raman sous pression, il est primordial que le spot laser reste bien focalisé sur une petite portion de l'échantillon à étudier. Pour répondre à ces différents critères, en particulier pour minimiser les vibrations, nous avons choisi d'utiliser un cryostat de type tube à gaz pulsé (appelé "pulse tube" en anglais) construit par Absolute System⁴ (Cf. FIG. 2.17 a)), utilisant pour fournir le froid une machine Cryomech PT407-RM à tête froide déportée (Cf. FIG. 2.17 b)).

Les cryostats "pulse tube" fonctionnent par oscillation de gaz. Ainsi, contrairement aux autres machines cryogéniques (ARS, ...), les pulse tubes n'utilisent pas de parties mobiles au niveau de leur étage froid, ce qui réduit fortement les vibrations et accroît leur durée de vie. Ce cryostat Absolute System fonctionne avec de l'hélium gaz en circuit fermé et nous permet d'atteindre une température de 3 K. Avant d'aborder plus en détails les spécificités de ce nouveau cryostat, nous allons décrire le principe de fonctionnement d'un "pulse tube".

4. Pour plus d'information sur l'entreprise, consulter le site web <http://absolute-system.com/>

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES : SPECTROSCOPIE RAMAN ET HAUTE PRESSION

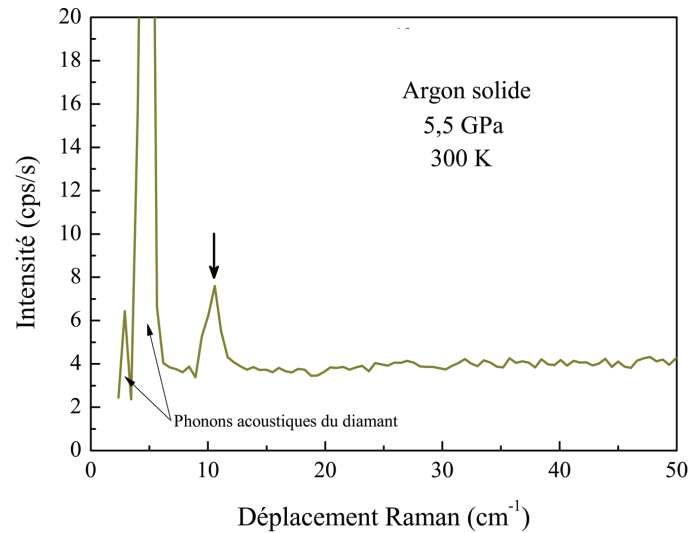


FIGURE 2.16 – Spectre Raman de l'argon réalisé dans la cellule de pression à 5,5 GPa. Le flèche noire pointe une excitation de l'argon solide à $\sim 10,5 \text{ cm}^{-1}$.

Principe de fonctionnement d'un "pulse tube"

Le premier "pulse tube" a été construit en 1963 par Gifford et Longworth [Gifford, 1965]. Généralement, une machine cryogénique à "pulse tube" est constituée d'un compresseur, d'un régénérateur, d'un tube à pression de gaz, d'un tube à inertance (ou orifice), d'un réservoir et de trois échangeurs de chaleur (X_1 , X_2 et X_3) (Cf. FIG. 2.18). Le tube à pression de gaz constitue simplement le volume dans lequel le gaz se détend adiabatiquement et les échangeurs permettent au gaz d'échanger de la chaleur avec l'extérieur. Le compresseur muni de vannes rotatives crée des ondes de pression dans le gaz qui traverse alors le régénérateur. Celui-ci pré-refroidit le gaz avant sa détente dans le tube. Cette détente refroidit le gaz qui extrait une puissance Q_2 à l'échangeur froid X_2 et les chaleurs de compression Q_1 et Q_3 sont évacuées par les échangeurs chauds X_1 et X_3 .

Pour mieux comprendre, ce qui se passe dans le "pulse tube", on va considérer trois couches de gaz A, B et C qui ne se mélangent pas entre elles (Cf. FIG. 2.18).

La tranche A, initialement dans le régénérateur, suit la température du régénérateur et de l'échangeur. Ensuite, pendant la phase de compression, elle entre dans le "pulse tube". Elle subit alors une augmentation de sa température. Dès que la pression dans le tube devient inférieure celle du réservoir, la tranche revient en arrière en se refroidissant (détente adiabatique) et en extrayant l'énergie Q_2 lors du passage à l'échangeur froid X_2 . La compression et la détente sont asymétriques du point de vue des transformations subies par le gaz lors d'un cycle (ce qui permet l'effet frigorifique).

Pour la tranche B, l'évolution est similaire sauf qu'elle est toujours en régime adiabatique car elle ne passe ni par l'échangeur ni par le régénérateur.

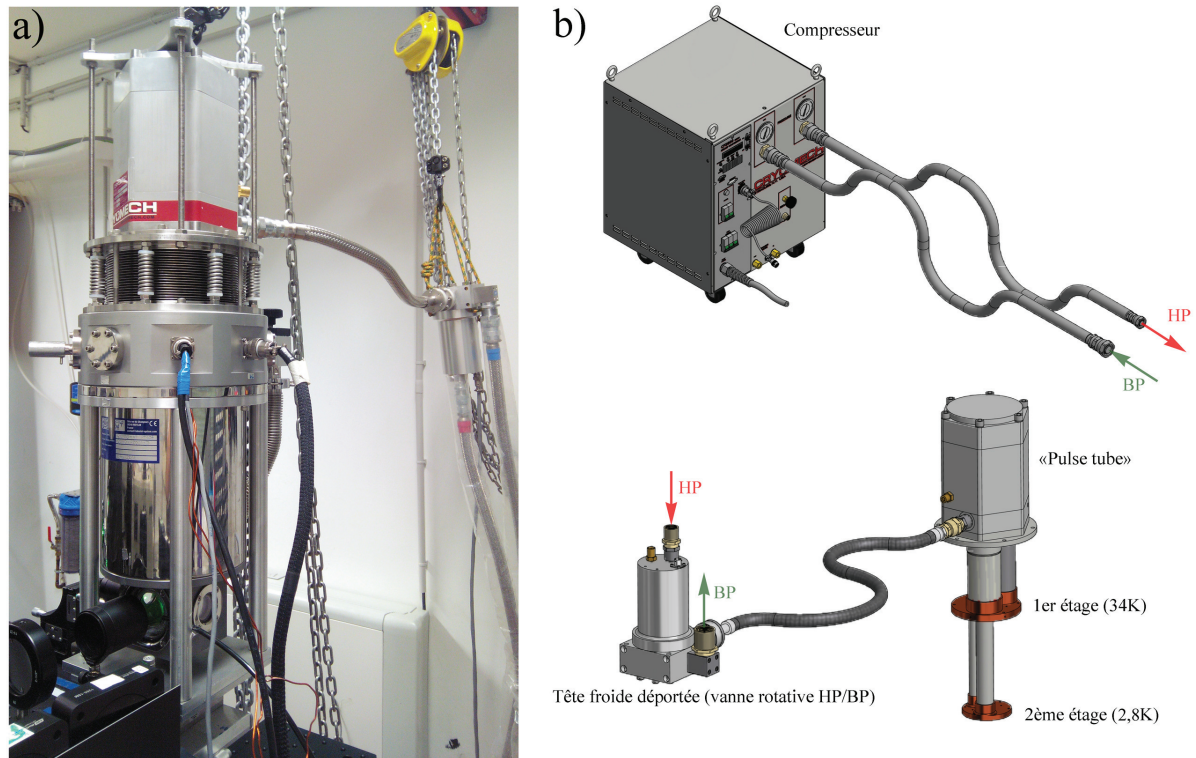


FIGURE 2.17 – a) Photographie du cryostat Absolut System en position de fonctionnement sur la table optique. b) Schéma de la machine Cryomech PT407-RM à tête froide déportée. HP et BP signifient, respectivement, haute pression et basse pression.

Lors de la compression, la tranche C, passe par l'échangeur chaud en lui cédant de la chaleur (Q_3).

Spécificités de notre cryostat Absolut System

Le "pulse tube" Cryomech PT407-RM de notre cryostat fournit une puissance de froid de 0,7 W à 4,2 K⁵. Ce "pulse tube" est issu des machines de type Gifford-McMahon, il fonctionne à basse fréquence ($1 \sim 2 \text{ Hz}$) sur le principe décrit précédemment. Cependant, il est constitué de deux "pulse tube" en série qui permettent d'accéder à une température de 2,8 K à vide (Cf. FIG. 2.19). L'échangeur froid du premier "pulse tube" est relié au régénérateur du deuxième "pulse tube". Ainsi le gaz qui rentre dans le second régénérateur est déjà refroidi à 34 K par le premier étage. L'extrémité chaude du "pulse tube" 2 est directement connectée à la température ambiante, ce qui permet d'évacuer la quantité de chaleur prélevée au niveau de l'échangeur froid du second étage à 2,8 K.

5. Pour plus d'information, consulter la page web <http://www.cryomech.com/products/cryorefrigerators/pulse-tube/pt407/>

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES : SPECTROSCOPIE RAMAN ET HAUTE PRESSION

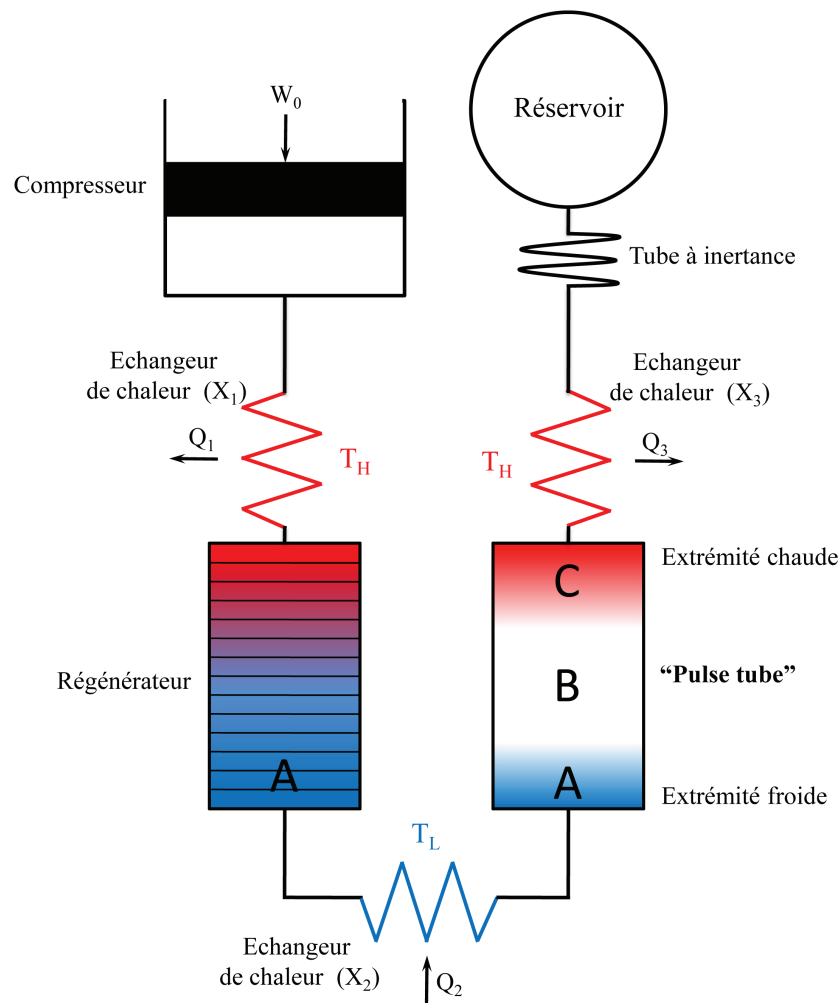


FIGURE 2.18 – Schéma de principe d'un "pulse tube" à étage simple.

Les performances de refroidissement sont déterminées principalement par la qualité du régénérateur. Il doit avoir une faible résistance au flux de gaz, tout en ayant un bon couplage thermique avec celui-ci. Les matériaux utilisés dans le régénérateur doivent avoir une grande capacité calorifique. Dans notre cryostat, le régénérateur du premier étage est constitué de grillage fin d'inox ou de laiton (avec une maille de l'ordre de 50 à 100 μm et le second régénérateur contient un empilement de trois couches : des billes de plomb (Pb) et deux

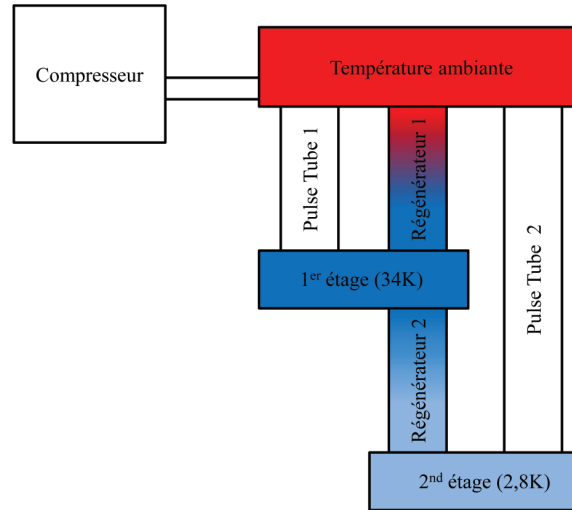


FIGURE 2.19 – Schéma de principe d'un "pulse tube" à deux étages.

tranches d'alliages magnétiques à base d'erbium (Er), de Nickel (Ni) et d'autres terres rares.

Afin de minimiser le rayonnement électromagnétique provenant de l'extérieur, un écran froid thermalisé à 34 K sur le premier étage a été construit autour de la zone échantillon (Cf. 2.2).

Par ailleurs, afin de réduire au maximum les vibrations, nous avons choisi d'une part d'utiliser la machine Cryomech PT407-RM avec la tête froide (contenant la vanne rotative haute pression et basse pression) déportée et d'autre part le plateau échantillon n'est pas directement fixé sur le second étage du "pulse tube" pour ne pas être soumis aux vibrations engendrées par les oscillations de l'hélium gaz dans le "pulse tube". Le plateau échantillon est fixé à la base du cryostat sur des poteaux epoxy et la thermalisation avec le second étage du pulse tube est assurée par de larges tresses en cuivre. En pratique, les oscillations du spot laser observées sur l'échantillon sont de l'ordre du micromètre.

La température minimale atteinte au niveau du plateau échantillon est de 3 K. A la mise, en fonctionnement du compresseur, la température au niveau du plateau échantillon décroît rapidement. Il faut attendre environ 1h30 pour atteindre 5,5 K (Cf. FIG. 2.20 a)). Ensuite le refroidissement jusqu'à la température minimale est plus long, il faut attendre environ 4h pour atteindre 4 K (Cf. insert FIG. 2.20 a)). Afin de pouvoir réguler à des températures intermédiaires, ce cryostat a été équipé de trois résistances chauffantes en série de 12Ω placées au dos du plateau échantillon. Nous utilisons un contrôleur de température Lake Shore 335 pour réguler la température. Ce contrôleur de température permet d'appliquer un courant maximum de 1,75 A à travers les résistances chauffantes, ce qui nous permet de pouvoir réguler la température du plateau échantillon entre 3 K et 300 K. La Figure 2.20 b) montre l'évolution de la température du plateau échantillon en fonction du courant appliqué à travers les résistances par le contrôleur de température. Il faut appliquer presque 1 A pour réguler la température à 100 K et environ 1,4 A pour réguler à 300 K. Bien

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES : SPECTROSCOPIE RAMAN ET HAUTE PRESSION

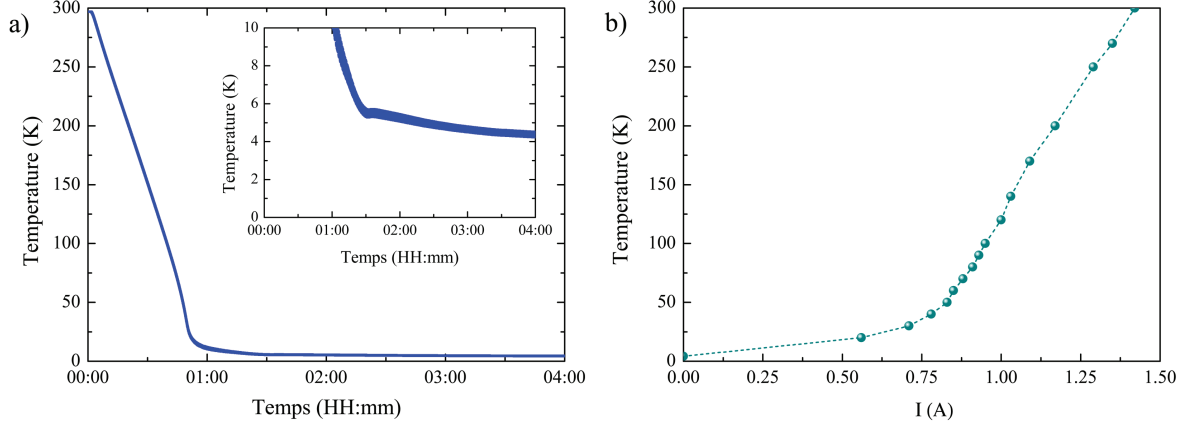


FIGURE 2.20 – a) Évolution au cours du temps de la température de l'étage échantillon de notre cryostat Absolut System. L'insert présente cette évolution en dessous de 10 K. L'origine du temps correspond à la mise en fonctionnement du compresseur. b) Température de l'étage échantillon de notre cryostat Absolut System en fonction du courant appliqué à travers les trois résistances de chauffage de 12 Ω chacune.

que le contrôleur de température puisse appliquer un courant maximum de 1,75 A, nous n'avons jamais chauffé à des températures supérieures à 300K afin de ne pas endommager certains composants du cryostat. Normalement, chaque résistance ne peut dissiper qu'une puissance de 5 W, donc en théorie le courant limite pouvant traverser les résistances sans les endommager est $I_{Limite} = \sqrt{\frac{R}{P}} = \sqrt{\frac{36 \Omega}{15 W}} \approx 0,65 A$. En pratique, les résistances sont thermalisées par le second étage du "pulse tube", c'est pour cette raison que nous pouvons appliquer un courant bien supérieur sans les détruire. Cependant, lorsque le compresseur est éteint, il ne faudra jamais appliquer plus de 0,65 A à travers les résistances de chauffage.

Ce cryostat est équipé de 3 sondes de température : une diode platine pt100 au niveau du premier étage, une diode silicium Lake Shore DT670 (utilisant une calibration Lake Shore DT670 générique) à l'arrière du plateau échantillon et une diode silicium Lake Shore DT670 calibrée pouvant être fixée directement sur nos différents porte-échantillons.

Nous avons fait construire deux porte-échantillons en cuivre, un pour les mesures standards et un second pour accueillir la cellule de pression (Cf. FIG. 2.21). Chacun d'eux a été réalisé en une seule pièce de cuivre, afin d'avoir la meilleure conduction thermique possible. Nous n'avons pas relevé de gradient de température entre ces porte-échantillons et la plaque-échantillon sur laquelle ils sont fixés.

Ce cryostat a été pourvu d'un capillaire en inox qui permet l'apport d'hélium gaz au niveau de la cellule de pression. Nous pouvons ainsi modifier la pression dans la cellule *in situ*. Une fibre optique a aussi été placée entre l'extérieur du cryostat et la zone échantillon. Elle est utilisée pour éclairer la cellule de pression par l'arrière, ce qui permet de visualiser l'ombre de l'échantillon sur une feuille blanche placée sur le parcours de collection lors des



FIGURE 2.21 – Photographie du porte échantillon fabriqué pour accueillir la cellule de pression. Deux plaques de cuivre OFHC sont utilisées pour faire le lien thermique entre les deux mors du porte-cellule.

réglages optiques. Visualiser l'échantillon est indispensable pour bien focaliser le spot laser sur la zone de l'échantillon voulue.

Enfin, les dimensions des fenêtres de la jupe extérieure et de l'écran froid ont été choisies pour conserver une ouverture optique de 86° (Cf. FIG. 2.2) identique à celle de la cellule de pression.

2.4.2 Cryostat ARS

Nous utilisons aussi, pour nos mesures Raman à pression ambiante, deux cryostats de type CS202I-DMX-20 produit par Advanced Research System (A.R.S.) (Cf. FIG. 2.22). Ces cryostats ARS fonctionnent aussi en circuit d' He^4 fermé et permettent d'atteindre une température minimale de 6 K. Les ARS utilisent un cycle de type Gifford-McMahon pour extraire la chaleur du système. Leur principale différence avec notre cryostat Absolut System est la présence d'un piston dans la partie froide qui remplace l'action du "pulse tube". Cependant, cette partie mobile engendre de fortes vibrations. Pour réduire ces vibrations la tête froide de l'ARS est montée sur des amortisseurs et la plaque-échantillon est découplée physiquement

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES : SPECTROSCOPIE RAMAN ET HAUTE PRESSION

de l'étage froid. Le couplage thermique est assuré par convection par l'intermédiaire d'un gaz d'échange (de l'hélium sous une pression de 60 mbar) (Cf. FIG. 2.22).

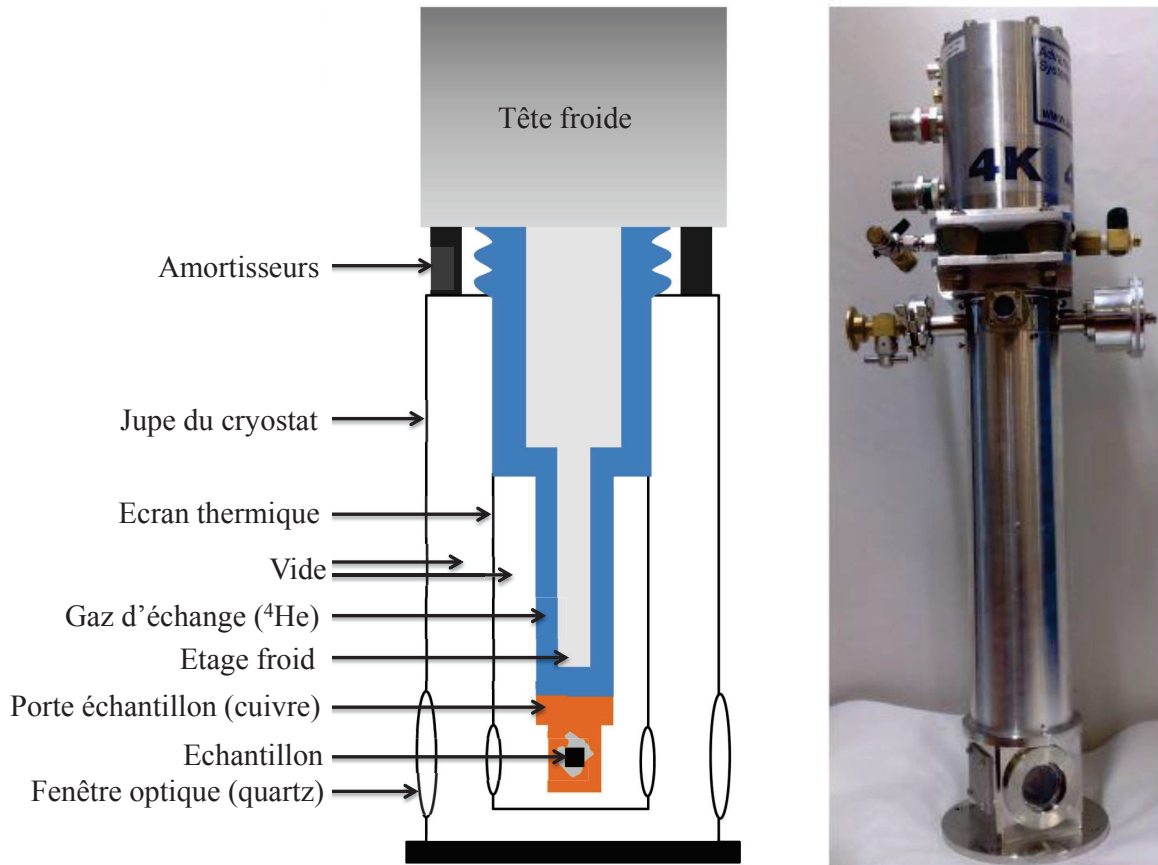


FIGURE 2.22 – Schéma et photographie du cryostat ARS.

2.4.3 Cryostat He-4 Oxford 10T

Pour réaliser nos mesures Raman sous champ magnétique et/ou à basse température (1,4 K), nous utilisons un cryostat He-4 Spectromag Oxford équipé d'une bobine "splittée" pouvant atteindre 10 T (Cf. FIG. 2.23). Le champ magnétique est appliqué horizontalement dans l'axe de collection et l'échantillon est fixé sur une canne permettant une rotation dans le plan horizontal. Ce cryostat fonctionne avec un réservoir d'hélium liquide d'une contenance de 20 L qui refroidit la bobine supraconductrice à 4,2 K. Une garde d'azote liquide de 24 L entoure le réservoir d' He^4 et un vide de garde entoure l'ensemble (Cf. FIG. 2.23 b)). Dans ce cryostat, le froid est apporté dans l'espace échantillon via un capillaire relié à la réserve d' He^4 liquide. En pompant sur l'espace échantillon, il est possible d'atteindre une température

minimale de 1,4 K. L'échantillon est entouré de l' He^4 gaz s'échappant du capillaire. Le débit du gaz est réglé par une vanne pointeau.

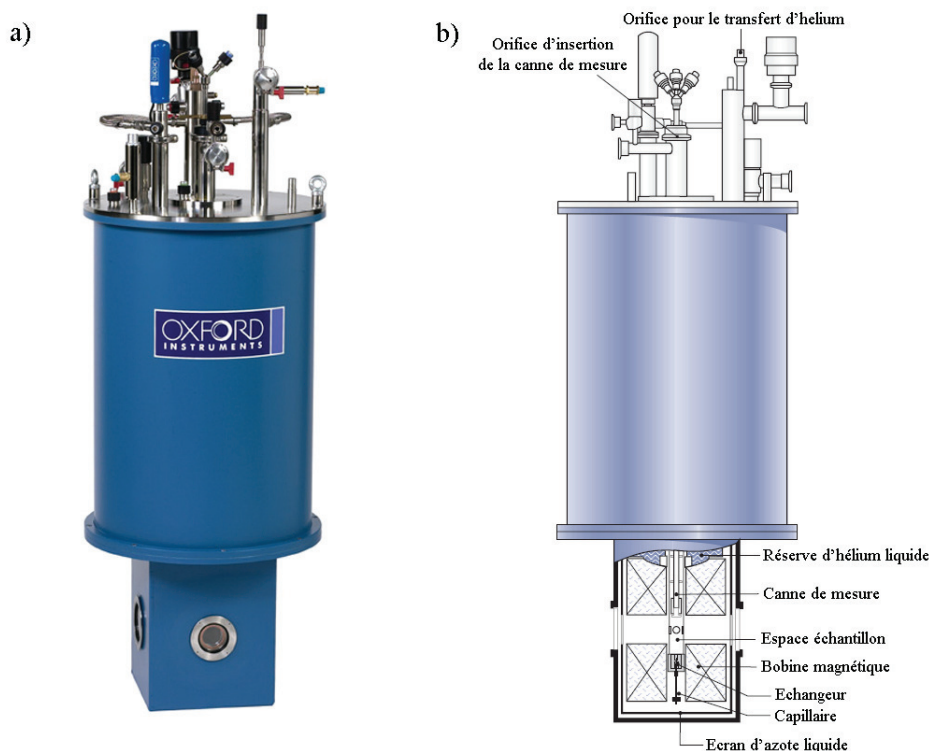


FIGURE 2.23 – Photographie a) et schéma b) du cryostat He-4 Oxford équipé d'une bobine 10T.

2.5 Méthodes d'estimation de l'échauffement laser

Lors d'une expérience de diffusion Raman, le laser, utilisé pour exciter le composé à étudier, induit un échauffement qu'il n'est pas toujours évident d'estimer et qui peut dans certains cas être important (plusieurs Kelvin par mW de puissance laser). Cet échauffement local dépend de plusieurs paramètres : il varie en fonction de la puissance du faisceau laser incident, de la longueur d'onde, de la taille de la surface illuminée et de la conductivité thermique du composé étudié qui dépend elle-même de la température. Dans la suite, je vais décrire trois méthodes que j'ai utilisées durant cette thèse pour estimer l'échauffement laser.

2.5.1 Rapport Stokes/anti-Stokes

La probabilité de création d'une excitation dans la matière (processus Stokes) n'est pas équivalente à celle d'annihilation d'une excitation (processus anti-Stokes). Les intensités

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES : SPECTROSCOPIE RAMAN ET HAUTE PRESSION

Raman de ces deux processus (I_{Stokes} et $I_{anti-Stokes}$) , néanmoins symétriques, sont liées par la relation [Hayes, 2004] :

$$I_{Stokes} = (n(\omega, T) + 1) I_{anti-Stokes} \quad (2.5)$$

où $n(\omega, T) = 1/(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1)$ est le facteur de Bose.

Pour estimer la température réelle, c'est-à-dire celle du bain, plus celle de l'échauffement, il suffit de mesurer l'intensité d'un spectre anti-Stokes, puis celle d'un spectre Stokes et de déterminer quel est le facteur multiplicatif vérifiant la relation 2.5. Cette méthode d'estimation de la température est simple à mettre en œuvre mais n'est pas possible pour des températures inférieures à 100 K. En effet, en dessous de 100 K l'intensité anti-Stokes devient trop faible.

2.5.2 Dépendance en puissance

Une autre méthode d'estimation de l'échauffement laser consiste à réaliser une dépendance en puissance et une en température de l'énergie d'une excitation donnée. Pour ce faire, il est judicieux de choisir une excitation dont l'énergie varie significativement sur la plage de température pour laquelle on souhaite estimer l'échauffement laser. Par exemple, prenons le cas de l'énergie du mode de phonon A_{1g} dans le composé URu_2Si_2 . Nous avons fait des dépendances en température et en puissance laser de son énergie juste en dessous de 200 K. Ces deux dépendances sont présentées figure (Cf. FIG. 2.24). En ajustant les échelles de température et de puissance pour que les énergies des deux dépendances se superposent, on relève qu'une variation de 22.5 mW correspond à un échauffement de 18 K, soit un échauffement de 0.8 K/mW autour de 200 K. Pour connaître l'échauffement à basse température, nous utilisons la méthode décrite dans les Réfs. [Maksimov, 1992, Mialitsin, 2010] qui tient compte de la conductivité thermique du composé.

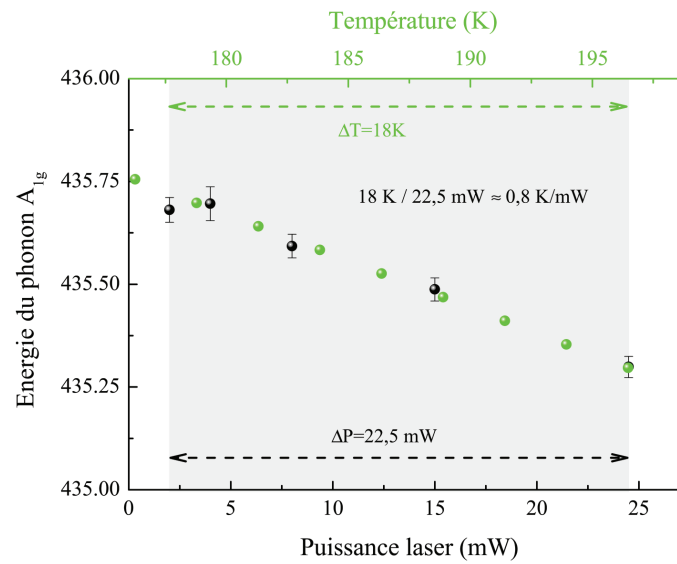


FIGURE 2.24 – Énergie du phonon A_{1g} en fonction de la température (points verts) et de la puissance laser (points noirs).

Chapitre 3

Spectroscopie Raman de la skuttérudite $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ sous haute pression

Dans ce chapitre, après avoir rappelé les propriétés principales du composé $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$, je présenterai les résultats de notre étude de ce composé par spectroscopie Raman à pression ambiante et sous pression jusqu'à 17 GPa.

3.1 Présentation du composé $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$

3.1.1 Transition métal-isolant et ordre exotique dans $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$

$\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ appartient à la famille des skuttérudites remplies ("filled skutterudite", en anglais) de formule générale RT_4X_{12} (R = lanthanide, actinide, T = métal de transition, X = pnictogène). A température ambiante, la structure cristalline de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ correspond au groupe d'espace $Im\bar{3}$ ($n^\circ 204$) (Cf. FIG. 3.4). Les ions Pr^{3+} (électrons $4f$ localisés) sont encagés par les douze atomes de phosphore (électrons de conduction). Dans un tel système, l'hybridation entre les électrons de conduction et les électrons f localisés est favorisée. Dans les composés RT_4X_{12} , cette hybridation est à l'origine d'une large variété de phénomènes physiques [Aoki, 2005, Sato, 2008] : fermions lourds et supraconductivité non-conventionnelle ($\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ [Bauer, 2002, Measson, 2004]), ordre antiferromagnétique ($\text{PrOs}_4\text{As}_{12}$ [Maple, 2006]), ordre antiferro-quadrupolaire ($\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ [Aoki, 2002]).

$\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ présente une transition métal-isolant (M-I) à 63 K à laquelle est associée la formation d'un ordre électronique encore largement discuté que l'on peut aussi étiqueter comme "caché" (Cf. section 3.1.1). Un changement structural apparaît également près de la transition M-I. Il est considéré comme un effet secondaire de la transition de phase et non pas comme le moteur de celle-ci. Il a été montré (Cf. section 3.1.1) que le schéma de champ cristallin sur les ions Pr^{3+} est un ingrédient crucial de la physique de ce composé. En effet, en descendant en température, à pression ambiante, une levée de dégénérescence entre les deux atomes de Pr de la structure se fait et les deux sous réseaux de Pr possèdent des schémas de champ cristallin différents auxquels vont se coupler les électrons de conduction. L'étude des schémas de champ cristallin est donc une clé essentielle pour la compréhension

3. SPECTROSCOPIE RAMAN DE LA SKUTTÉRUDITE $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$ SOUS HAUTE PRESSION

microscopique de la transition M-I dans $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$. Sous pression, la transition M-I disparaît ainsi que l'ordre "caché" électronique. Théories et expériences tendent à montrer que cette transition sous pression est liée à un changement de niveau de champ cristallin de base sur un des atomes de Pr. Aucune preuve expérimentale directe n'existe cependant. Nous avons donc utilisé le nouveau dispositif Raman développé durant cette thèse (Cf. Chapitre 2) pour étudier la dépendance en température et en pression des excitations de champ cristallin, ainsi que les phonons dans $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$.

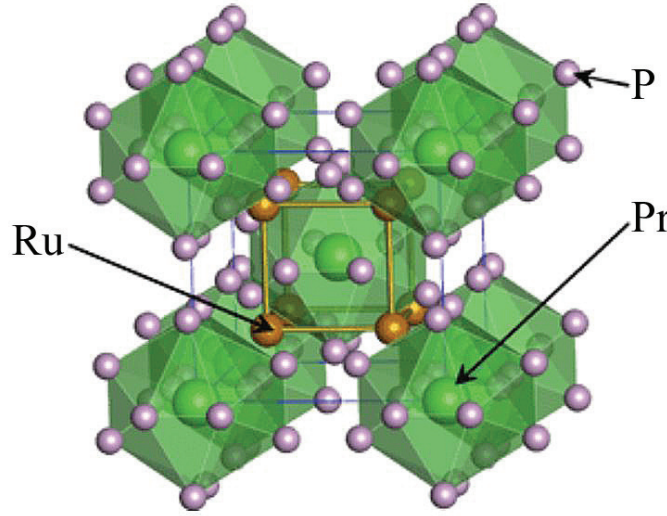


FIGURE 3.1 – Structure cristalline de $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$ appartenant au groupe d'espace $Im\bar{3}$.

Propriétés de transport et propriétés magnétiques de $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$

La transition métal-isolant dans $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$ a été observée pour la première fois en 1997 par Sekine *et al.* [Sekine, 1997]. La dépendance en température de la résistivité électrique normalisée $\rho/\rho(300\text{ K})$ est présentée Figure 3.2 a). De 300 K à 63 K, la résistivité décroît avec la température, ce qui correspond typiquement à un comportement métallique. Par contre, en dessous de 63 K, la résistivité augmente exponentiellement comme pour les semi-conducteurs. Une transition métal-isolant (M-I) intervient donc à 63 K dans $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$. La résistivité est environ 20 fois plus importante à la température de 1,7 K qu'à la température de 63 K pour laquelle la résistivité est minimum. Grâce à la relation $\rho = \rho_0 \exp(\Delta E/k_B T)$ utilisée habituellement pour ajuster la dépendance en température de la résistivité dans les semi-conducteurs, Sekine *et al.* ont estimé l'énergie d'un gap d'activation thermique $\Delta E/k_B = 37\text{ K}$.

La Figure 3.2 b) présente la dépendance en température de la susceptibilité magnétique et de la susceptibilité magnétique inverse χ^{-1} dans $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$ mesurée par Sekine *et al.* [Sekine, 1997]. Malgré la signature très claire de la transition M-I observée dans la résistivité, aucune

anomalie particulière n'est observée en dessous de 63 K dans la susceptibilité, ce qui indique que la transition M-I n'est pas une transition vers un ordre magnétique.

La transition M-I dans $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ a aussi été observée par des mesures d'effet Hall [Saha, 2004].

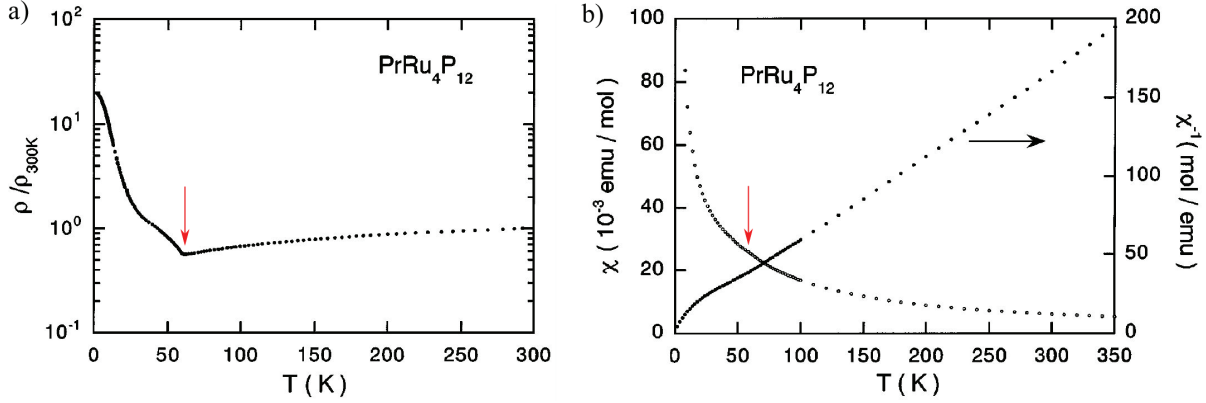


FIGURE 3.2 – a) Résistivité électrique normalisée $\rho/\rho(300\text{ K})$ en fonction de la température du composé $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$. b) Susceptibilité magnétique χ (échelle de gauche) et susceptibilité magnétique inverse χ^{-1} (échelle de droite) en fonction de la température du composé $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$. Ces mesures sont extraites de la Réf. [Sekine, 1997]. Les flèches rouges indiquent la température de transition M-I.

La Figure 3.3 présente la dépendance en température de la chaleur spécifique de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ à 0 T et 12 T et celle de $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$ à 0 T mesurée par Sekine *et al.* [Sekine, 2000]. Une anomalie qui ressemble à une anomalie du second ordre est observée à T_{M-I} pour $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$. Les mesures à 0 T et 12 T se superposent parfaitement ce qui indique une nouvelle fois que la transition M-I n'est pas d'origine magnétique. Par ailleurs, la chaleur spécifique présente une remontée en dessous de 4 K (Cf. insert FIG. 3.3) qui ressemble à une anomalie de Schottky. Cette anomalie qui présente un maximum à 0,3 K est expliquée par un petit splitting de l'état fondamental $\Gamma_4^{(2)}$ à champ nul et à pression ambiante [Aoki, 2011].

Propriétés structurales et surface de Fermi de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$

En 2001, grâce une mesure de diffraction électronique, Lee *et al.* ont observé une déformation structurale de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ à la transitions métal-isolant [Lee, 2001]. Trois ans plus tard, cette déformation a été confirmée par diffraction de rayons X [Lee, 2004]. A la transition métal-isolant, la structure de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ passe de $Im\bar{3}$ à $Pm\bar{3}$ (Cf. FIG. 3.4). Dans la phase $Pm\bar{3}$, les atomes de Pr ne sont plus équivalents, on distingue deux sites Pr(1) et Pr(2) (Cf. FIG. 3.4 (a) et (c)). D'autre part, les atomes de Ru bougent parallèlement aux liaisons Ru-P. Les Ru se rapprochent de Pr(2) et s'éloignent de Pr(1) (Cf. FIG. 3.4 (c)). Par conséquent, les atomes de Ru forment deux types de cubes avec des volumes différents, ordonnés périodiquement. La densité électronique dans les cubes de Ru les plus petits, autour des Pr(2), est donc

3. SPECTROSCOPIE RAMAN DE LA SKUTTÉRUDITE $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$ SOUS HAUTE PRESSION

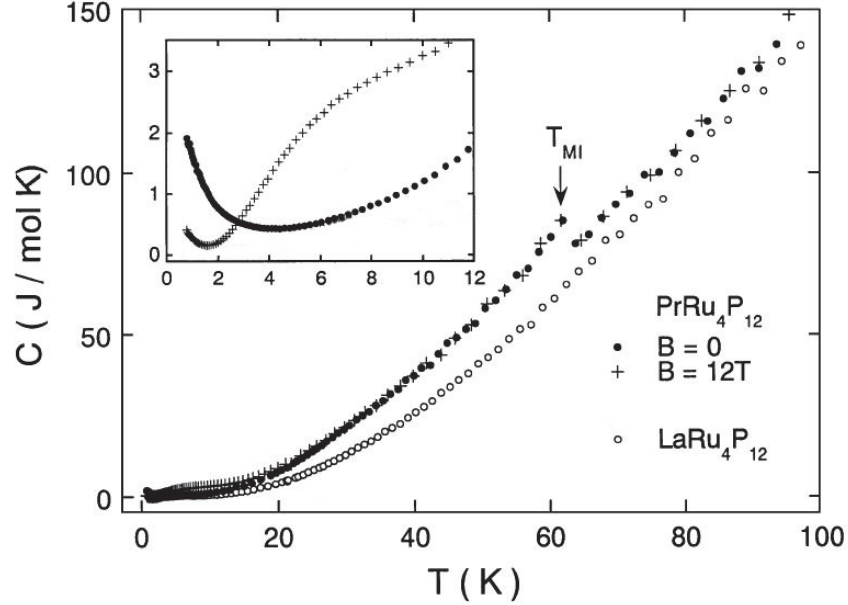
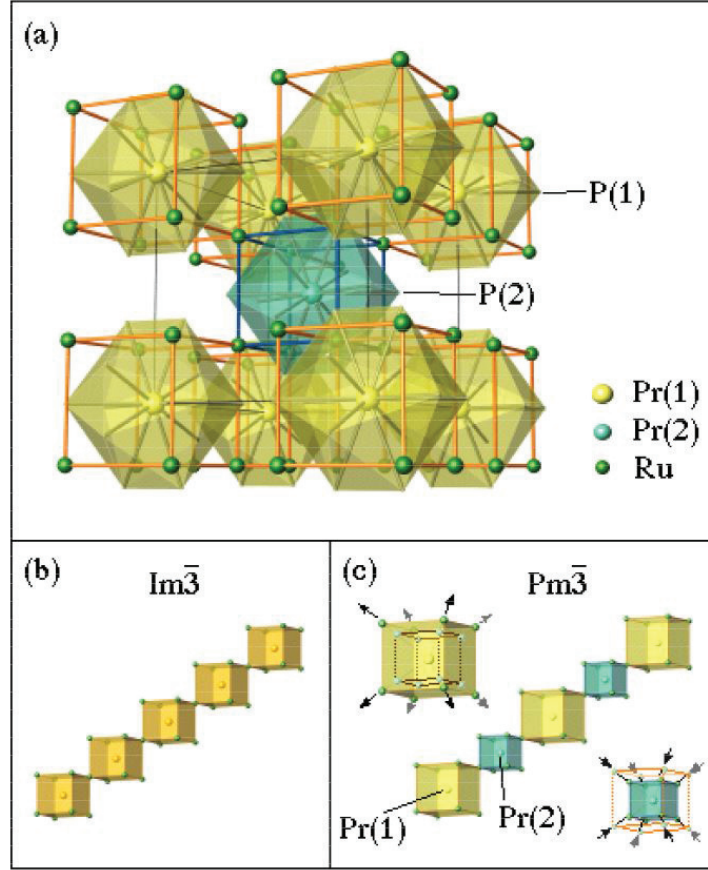


FIGURE 3.3 – a) Dépendance en température de la chaleur spécifique de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ à 0 T et 12 T et de $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$ à 0 T. L'insert montre la chaleur spécifique à basse température de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ à 0 T et 12 T. Ces mesures sont extraites de la Ref. [Sekine, 2000].

plus grande que celle dans les cubes de Ru les plus grands autour des Pr(1), ce qui suggère la formation d'une onde de densité de charge (Charge Density Wave (CDW), en anglais) en dessous de T_{M-I} [Lee, 2004]. Les ions Pr gardent leur caractère trivalent [Lee, 1999]. Cette transition structurale a été considérée comme à l'origine de la transition métal-isolant, mais nous allons voir plus loin que des théories expliquent la transition M-I sans que cette transition structurale soit nécessaire. La transition structurale est alors considérée comme un effet secondaire. D'après les mêmes calculs, le composé $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$ posséderait les mêmes propriétés de nesting que $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$. Pourtant il n'a aucune transition structurale. Ceci montre que les électrons $4f$ jouent un rôle important dans l'établissement de la transition M-I.

Des calculs de structure de bandes menés par Harima *et al.* ont révélé une surface de Fermi en trois dimensions avec des propriétés de nesting importantes, en particulier au vecteur d'onde $\mathbf{q} = (1, 0, 0)$ [Harima, 2002]. Cette surface de Fermi provient uniquement des électrons de la bande p des atomes de phosphore. Les propriétés de nesting peuvent donc contribuer à la transition métal isolant. Par ailleurs, des calculs supplémentaires ont montré qu'un déplacement de 0.05% des atomes de phosphore conduisait à l'ouverture d'un gap [Harima, 2003]. Cependant, ce déplacement des atomes de phosphore est d'un ordre de grandeur plus grand que ce qui a été mesuré par Lee *et al.* [Lee, 2004]. Par conséquent, la transition métal-isolant ne semble pas pouvoir être due uniquement à ces changements structuraux.



Niveaux de champ cristallin de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$

Dans $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$, les ions praséodymes Pr^{3+} possèdent deux électrons $4f$. Les règles de Hund donnent donc un moment angulaire total J égal à 4. La dégénérescence $2J + 1 = 9$ de l'état fondamental va être levée sous l'effet du champ cristallin. Dans le cas présent, où la symétrie ponctuelle des ions praséodymes est T_h , le fondamental est splitté en quatre niveaux : un singulet Γ_1 , un doublet non-magnétiques Γ_{23} et deux triplets $\Gamma_4^{(1)}$ et $\Gamma_4^{(2)}$. En raison de la distorsion structurale qui intervient à T_{M-I} , en dessous de 63 K il existe deux sites différents pour les ions Pr^{3+} notés Pr(1) et Pr(2). Chaque site possède son propre schéma de champ cristallin et comme Pr(1) et Pr(2) conservent la symétrie locales T_h , les niveaux de champ cristallin possibles sont les mêmes que ceux mentionnés ci-dessus.

3. SPECTROSCOPIE RAMAN DE LA SKUTTÉRUDITE $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$ SOUS HAUTE PRESSION

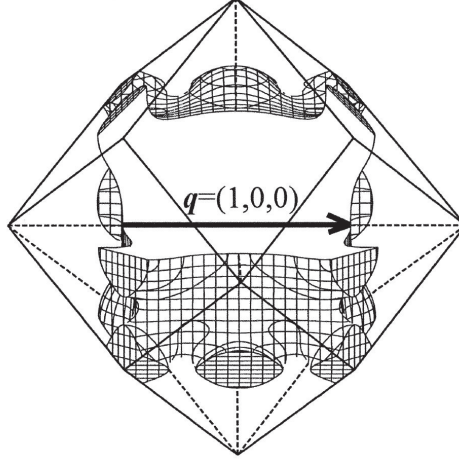


FIGURE 3.5 – Surface de Fermi de $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$ calculée par Harima *et al.* [Harima, 2002]. La flèche représente le vecteur de nesting $\mathbf{q} = (1, 0, 0)$.

Symétries des transitions de champ cristallin observables par spectroscopie Raman

D'après la table de multiplication du groupe ponctuel T_h (disponible en Chapitre 1), en spectroscopie Raman dans la symétrie A_g , seules les transitions de champ cristallin entre les triplets $\Gamma_4^{(1)}$ et $\Gamma_4^{(2)}$ sont observables. Dans la symétrie E_g , les transitions $\Gamma_4^{(1)} \rightleftharpoons \Gamma_4^{(2)}$ et $\Gamma_{23} \rightleftharpoons \Gamma_1$ peuvent être observées. La symétrie T_g quant à elle permet l'observation des transitions $\Gamma_4^{(1)} \rightleftharpoons \Gamma_4^{(2)}$, $\Gamma_4^{(1)/(2)} \rightleftharpoons \Gamma_3$ et $\Gamma_4^{(1)/(2)} \rightleftharpoons \Gamma_1$. On constate que les transitions entre les triplets $\Gamma_4^{(1)}$ et $\Gamma_4^{(2)}$ sont observables à la fois en A_g , E_g et T_g .

Observations expérimentales des niveaux de champ cristallin de $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$

Les excitations de champ cristallin de $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$ ont été mesurées pour la première fois par diffusion inélastique de neutrons [Iwasa, 2005] (Cf. FIG. 3.6 a) et b)). A 5 K, les schémas de champ cristallin proposés par Iwasa *et al.* sont $\Gamma_1 - \Gamma_4^{(1)} - \Gamma_4^{(2)} - \Gamma_{23}$ pour Pr(1) et $\Gamma_4^{(2)} - \Gamma_1 - \Gamma_4^{(1)} - \Gamma_{23}$ pour Pr(2) (Cf. FIG. 3.6 c)). L'énergie du niveau $\Gamma_4^{(2)}$ du site Pr(2) décroît brusquement en dessous de T_{M-I} . $\Gamma_4^{(2)}$ devient le nouvel état fondamental en dessous de 40 K. Pour le site Pr(1), Γ_1 reste le niveau fondamental quelque soit la température. Seule une inversion des niveaux $\Gamma_4^{(1)}$ et $\Gamma_4^{(2)}$, très proches en énergie, est rapportée.

Des excitations de champ cristallin dans $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$ ont également été observées par spectroscopie Raman [Ogita, 2009]. Les spectres Raman mesurés par Ogita *et al.* dans les symétries E_g (Cf. $(x+y, x-y)$) et T_g (Cf. (x, y)) sont présentés sur la Figure 3.7 a). En dessous de 250 cm^{-1} , sept excitations de champ cristallin (notées de P_1 à P_7) sont observées. Les schémas de champ cristallin proposés par Ogita *et al.* sont présentés Figure 3.7 b). Les transitions reportées sur ces schémas sont celles observées sur leurs spectres Raman. L'ordre

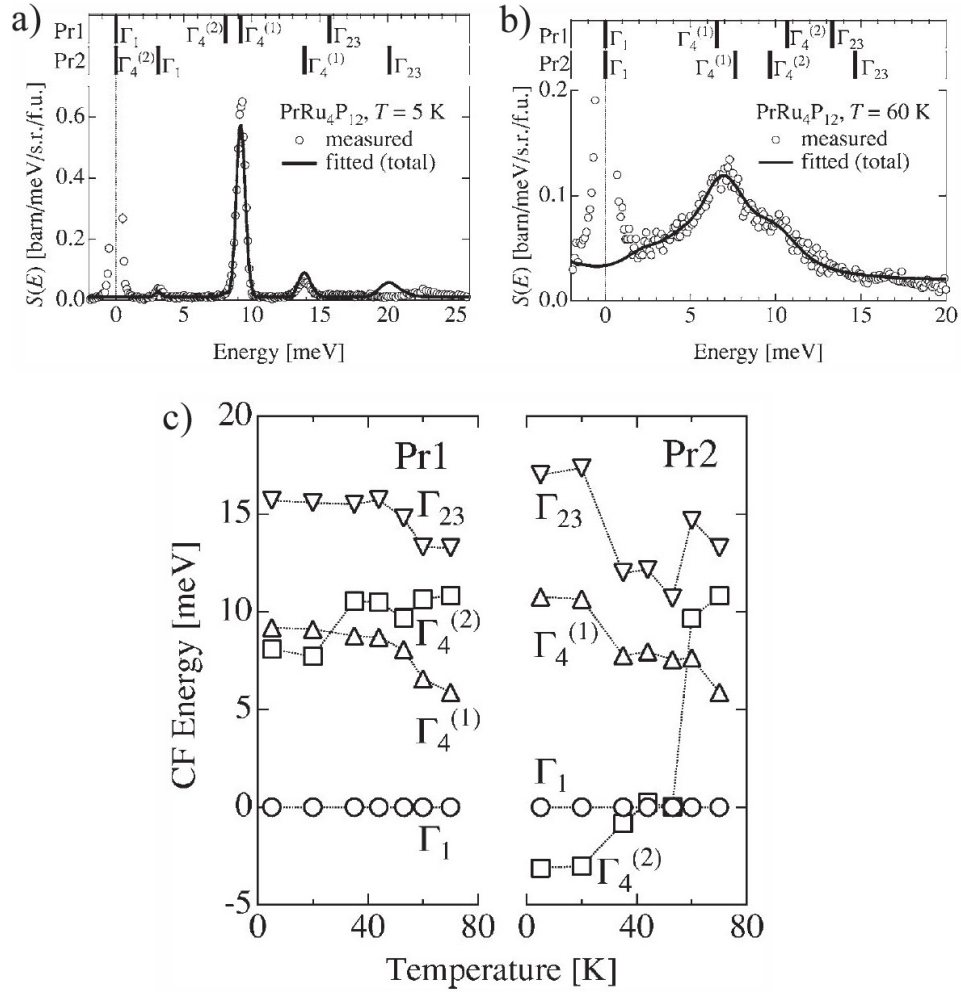


FIGURE 3.6 – Spectre neutron de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ à 5K a) et 60K b), extraits de [Iwasa, 2005]. c) Evolution en fonction de la température des énergies des excitations de champ cristallin des sites Pr(1) et Pr(2) [Iwasa, 2005].

3. SPECTROSCOPIE RAMAN DE LA SKUTTÉRUDITE $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$ SOUS HAUTE PRESSION

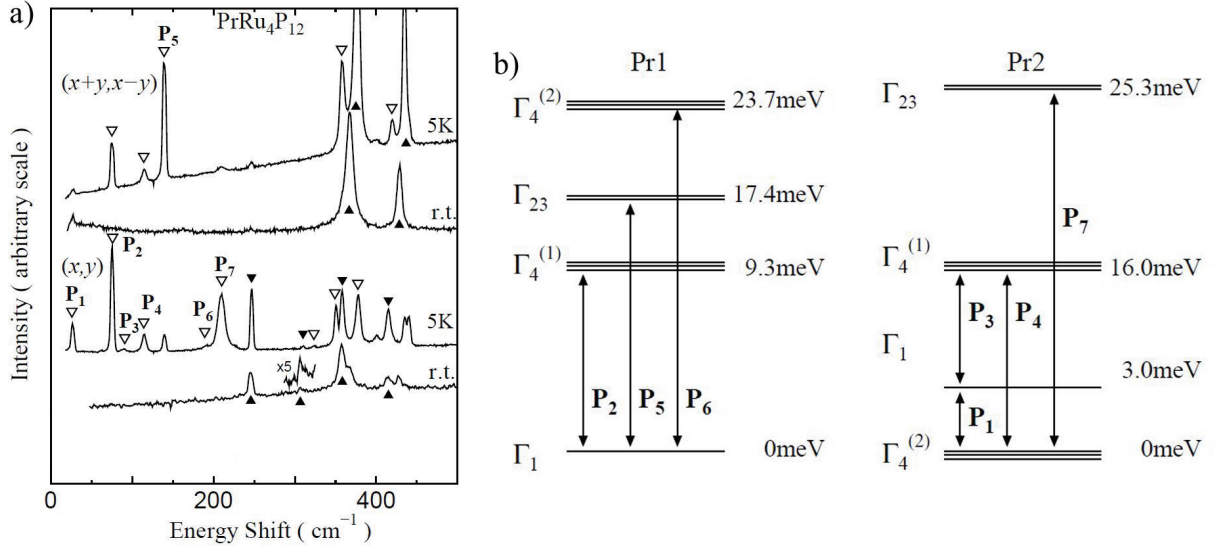


FIGURE 3.7 – a) Spectres Raman de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ mesurés par Ogita *et al.* [Ogita, 2009] à température ambiante (r.t.) et dans la phase isolante (5 K). Les triangles pleins indiquent les phonons dans la phase métallique et les triangles vides les nouveaux phonons dans la phase isolante. Les pics nommés de P_1 à P_6 sont des excitations de champ cristallin. b) Schémas de champ cristallin de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ proposés par Ogita *et al.* [Ogita, 2009].

des niveaux de champ cristallin proposé par Ogita *et al.* pour le site Pr(2) est le même que celui de Iwasa *et al.* [Iwasa, 2005], seules les énergies diffèrent. Par contre pour le site Pr(1), Ogita *et al.* propose le niveau $\Gamma_4^{(2)}$ comme niveau de plus haute énergie à la place de Γ_{23} pour Iwasa *et al.*.

Théories de l'ordre électronique et de la transition M-I dans $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$

La première théorie microscopique expliquant la transition métal isolant dans $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ a été proposée en 2006 par Takimoto. Cette théorie prédit l'existence d'un ordre antiferro-hexadécapolaire des électrons f à basse température [Takimoto, 2006] accompagné d'un ordre d'onde de densité de charge des électrons de conduction induit par l'ordre hexadécapolaire. Ce scénario permet d'expliquer la transition métal isolant sans brisure de symétrie locale et aussi les modifications importantes des niveaux de champ cristallin observées, c'est-à-dire l'inversion des niveaux de champ cristallin Γ_1 et $\Gamma_4^{(2)}$ en dessous de T_{M-I} [Iwasa, 2005]. Dans cette théorie, Takimoto considère uniquement la contribution de l'orbitale moléculaire a_u des atomes de P pour la bande de conduction. La contribution de la bande $4d$ des atomes de Ru, bien en dessous du niveau de Fermi, est négligée. Son modèle repose sur l'hybridation des électrons $4f$ localisés des atomes de Pr avec les électrons de conduction de l'orbitale moléculaire a_u . Le moment hexadécapolaire est alors le paramètre d'ordre dominant. Le caractère "antiferro" provient quant à lui du nesting de la surface de Fermi. Le gap qui

s'ouvre en dessous de T_{M-I} est proportionnel au moment hexadécapolaire. Dans ce scénario, la transition structurale observée à T_{M-I} est considérée comme secondaire.

En 2009, Shiina propose une phase d'onde de densité de charge non-conventionnelle comme ordre microscopique à basse température [Shiina, 2009]. Contrairement au développement d'une onde de densité de charge conventionnelle qui intervient par une interaction des électrons de conduction avec les phonons, dans cette théorie l'ordre de densité de charge est gouverné par une interaction entre les électrons de conduction et les électrons $4f$ des Pr. Les degrés de liberté des électrons f sont réduits aux niveaux de champ cristallin fondamentaux Γ_1 et $\Gamma_4^{(2)}$ de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$. Cette théorie est dans le même esprit que le modèle proposé par Takimoto [Takimoto, 2006] dans lequel les interactions entre les électrons f et la bande de conduction sont cruciales. Contrairement à Takimoto qui dans son modèle utilise uniquement la théorie du champ moyen, Shiina étudie les fluctuations de son paramètre d'ordre autour des solutions de champ moyen. Ces fluctuations conduisent à un affaiblissement du gap d'onde de densité de charge. Grâce à ce modèle, Shiina est en mesure d'expliquer le comportement en température de la résistance électrique et de la résistance de Hall.

3.1.2 Propriétés sous pression de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$

La Figure 3.8 montre la dépendance en température de la résistivité et de la chaleur spécifique de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ à différentes pressions [Miyake, 2008]. L'anomalie de la transition métal-isolant au dessus de 60 K est présente sur les mesures de la résistivité et de la chaleur spécifique jusqu'à environ 10 GPa, au delà elle n'est plus clairement identifiable, la transition métal-isolant est supprimée. La mesure de résistivité (Cf. FIG. 3.8 (a)) montre que $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ retrouve un comportement métallique en dessous de T_{M-I} à partir de 6 GPa. En dessous de 2 K et à 12 GPa, l'existence d'une phase supraconductrice a été rapportée [Miyake, 2004], cependant cette poche de supraconductivité n'a pas été confirmée lors d'une deuxième mesure sous pression, que ce soit par résistivité ou chaleur spécifique.

La Figure 3.8 (b) montre que l'anomalie de type Schottky observée en dessous de 4 K à pression ambiante est toujours présente sous pression. Elle devient plus prononcée à 1,6 GPa et décroît ensuite pour disparaître à partir de 6 GPa. Cette anomalie pourrait être due à une levée de dégénérescence de 0.8 K (soit 0.5 cm^{-1}) du triplet $\Gamma_4^{(2)}$ sur les ions Pr(2). Une seconde anomalie de type Schottky est visible à plus haute température à $\sim 15\text{K}$. Elle disparaît aussi à partir de 6 GPa. Cette seconde anomalie correspondrait à l'excitation entre le niveau fondamental $\Gamma_4^{(2)}$ et le premier état excité Γ_1 sur les atomes Pr(2). La disparition de ces anomalies sous pression indiquent vraisemblablement des changements dans le schéma de champ cristallin de l'ion Pr(2). À partir des mesures de chaleur spécifique et de magnétorésistance, Miyake *et al.* concluent à une inversion entre l'état fondamental $\Gamma_4^{(2)}$ et le premier niveau excité Γ_1 au dessus de 6 GPa, exactement à l'inverse de ce qui se passe en dessous de T_{M-I} à pression ambiante. Le diagramme de phase pression-température de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ établi par A. Miyake d'après ses mesures de résistivité et de chaleur spécifique [Miyake, 2008] est présenté Figure 3.9.

Par ailleurs, les mesures de diffraction X sous pression n'ont révélé aucune transition structurale jusqu'à 17 GPa [Miyake, 2006]. Seul un éloignement des atomes de P par rapport

3. SPECTROSCOPIE RAMAN DE LA SKUTTÉRUDITE $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$ SOUS HAUTE PRESSION

aux Pr a été observé au dessus de 17 GPa. D'après les auteurs, l'augmentation de cette distance Pr-P peut jouer un rôle important sur la métallisation à haute pression.

Le caractère métallique de $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$ à basse température au dessus de 10 GPa a été confirmé par une mesure plus récente de conductivité optique [Okamura, 2012]. Okamura *et al.* observent un remplissage progressif du gap lorsque la pression augmente.

3.2 Etude de $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$ par spectroscopie Raman

3.2.1 Détails expérimentaux

Nous avons mesuré par spectroscopie Raman deux monocristaux de $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$ synthétisés par flux de Sn. Ces deux échantillons (#1 et #2) avec leurs orientations cristallographiques sont visibles Figure 3.10 a). L'échantillon pour notre étude sous pression a été préparé à partir de l'échantillon #1 que nous avons poli à 35 μm d'épaisseur, puis découpé pour obtenir un échantillon dont la plus grande longueur est inférieure à 150 μm . Une photographie de cet échantillon à l'intérieur de la cellule de pression est présentée Figure 3.10 b).

Tous nos spectres Raman ont été réalisés avec une excitation laser filtrée à 532 nm et un spectromètre Jobin Yvon T64000 équipée d'une CCD.

Grâce à la réalisation d'une dépendance en fonction de la puissance laser de l'énergie des phonons autour de T_{M-I} , nous avons estimé l'échauffement laser à +0,5 K/mW. Toutes les températures données dans la partie expérimentale sont corrigées de cet échauffement. Pour atteindre 3 K, nous avons utilisé le cryostat Absolut System (Cf. Chapitre 2). Pour la mesure sous pression, nous avons utilisé l'hélium gaz comme milieu transmetteur afin d'assurer une bonne hydrostaticité jusqu'à la pression la plus haute atteinte pour cette expérience, à savoir 17 GPa.

3.2.2 Règles de sélection Raman de $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$

$\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$ appartient au groupe d'espace $Im\bar{3}$ (n°204) au dessus de T_{M-I} et au groupe d'espace $Pm\bar{3}$ (n°200) en dessous de T_{M-I} . Ces deux groupes possèdent le même groupe ponctuel $T_h (m\bar{3})$, les symétries actives en Raman sont donc les mêmes pour les deux groupes d'espace : A_g , 1E_g , 2E_g et T_g . De même la symétrie locale sur les ions de Pr est conservée entre les deux phases; la base pour les niveaux de champ cristallin est identique. Les matrices de chacune de ces représentations irréductibles sont disponibles en annexe. Nous avons travaillé principalement dans les configurations¹ $\mathbf{b}(\mathbf{a}, \mathbf{a})\bar{\mathbf{b}}$, $\mathbf{b}(\mathbf{a}, \mathbf{c})\bar{\mathbf{b}}$, $\mathbf{b}(\mathbf{ac}, \bar{\mathbf{ac}})\bar{\mathbf{b}}$ et $\mathbf{b}(\mathbf{ac}, \mathbf{ac})\bar{\mathbf{b}}$ qui permettent de sonder respectivement les symétries $[A_g+E_g]$, $[T_g]$, $[E_g]$ et $[A_g+E_g+T_g]$. Aucune configuration ne permet de sonder la symétrie A_g seule. Les règles de sélections détaillées sont données en annexe.

Dans le groupe d'espace $Im\bar{3}$ les atomes de Pr, Ru et P sont respectivement aux positions de wickoff 2a (0, 0, 0), 8c (1/4, 1/4, 1/4) et 24g (0, y, z). Dans ce groupe d'espace tous les

1. Par commodité, nous utilisons la notation de Porto : $\mathbf{k}_i(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_d)\mathbf{k}_d$

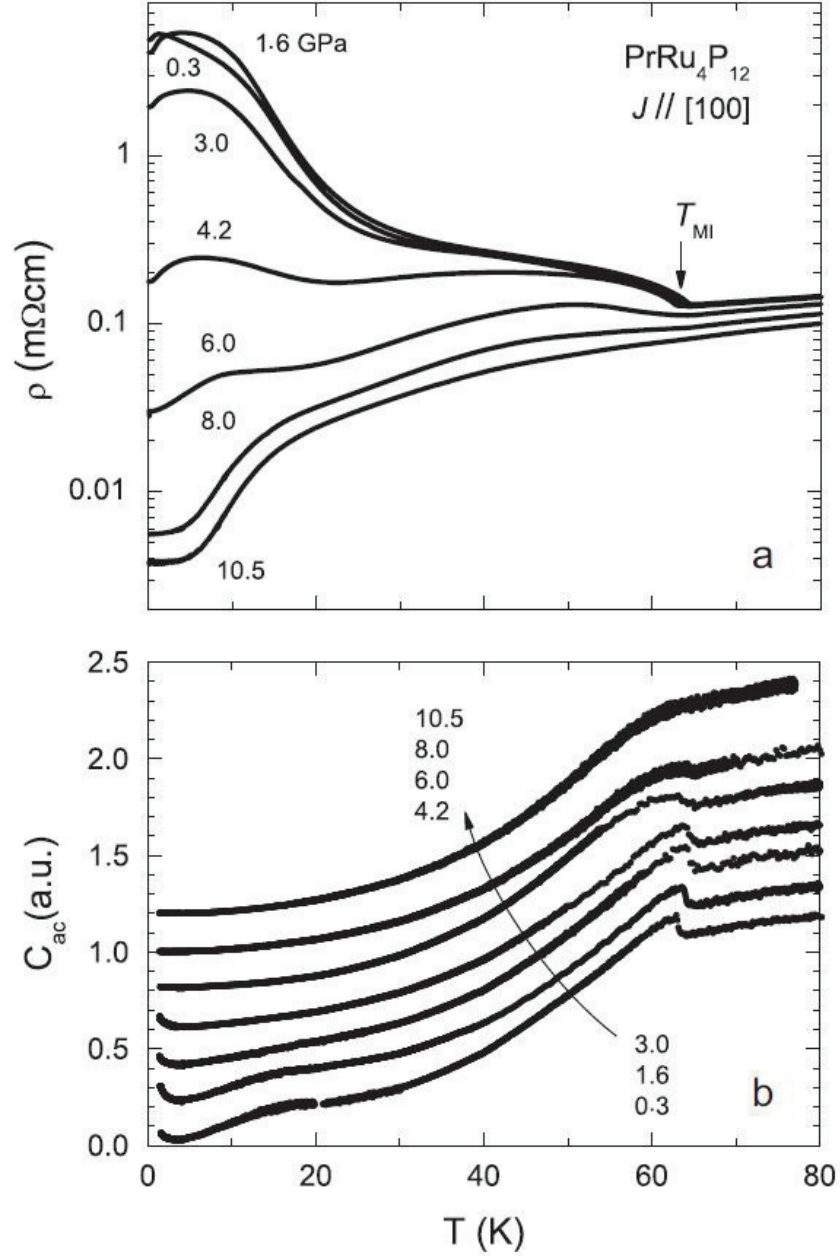


FIGURE 3.8 – Dépendance en température de la résistivité (a) et de la chaleur spécifique (b) à différentes pressions dans $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$. Ces mesures sont extraites de la Réf. [Miyake, 2008].

3. SPECTROSCOPIE RAMAN DE LA SKUTTÉRUDITE $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ SOUS HAUTE PRESSION

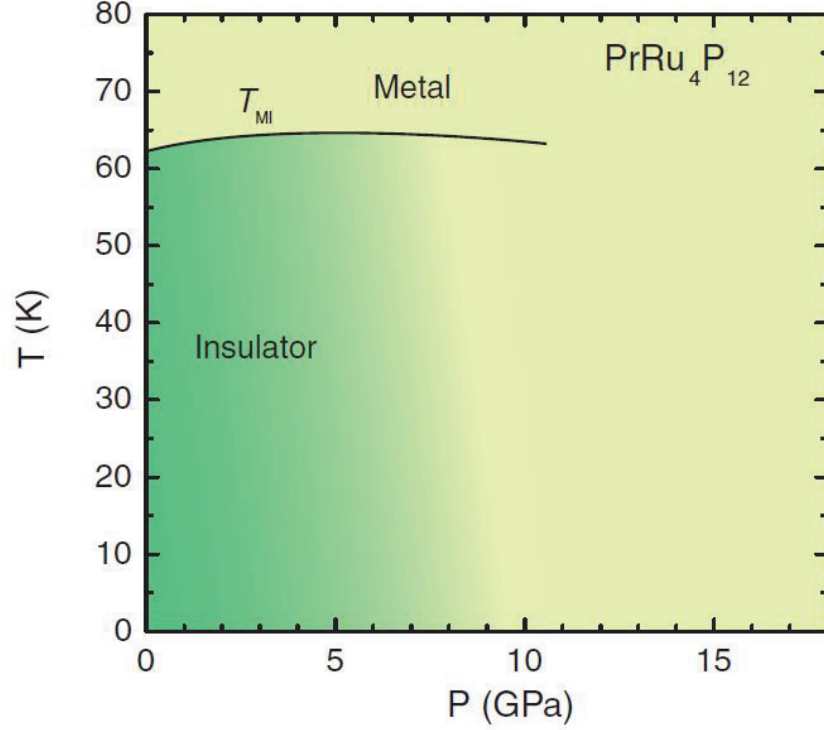


FIGURE 3.9 – Diagramme de phase pression-température de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ établi par A. Miyake d'après ses mesures de résistivité et de chaleur spécifique [Miyake, 2007].

phonons actifs en Raman (8 modes au total) impliquent des mouvements des atomes de phosphore², deux modes sont actifs en A_g , deux en E_g et quatre en T_g .

A basse température dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}$, les atomes de Pr(1), Pr(2), Ru, P(1) et P(2) sont respectivement aux positions de wickoff 1a (0, 0, 0), 1b (1/2, 1/2, 1/2), 8i (1/4, 1/4, 1/4), 12j (0, 0,35, 0,14) et 12k (0, 0,85, 0,64) [Miyake, 2006]. Vingt-six modes de phonons sont actifs en Raman, cinq modes en A_g , cinq en E_g et onze en T_g . Ces modes actifs en Raman correspondent à des mouvements des atomes de Ru et de P. Aucun de ces modes n'impliquent le mouvement des atomes de Pr.

3.2.3 Etude de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ à pression ambiante

Afin de caractériser la transition métal-isolant dans $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ à 63 K, nous avons étudié par spectroscopie Raman la dépendance en température à pression ambiante des phonons et des excitations de champ cristallin. Bien que cette mesure ait déjà été faite par Ogita *et al.* [Ogita, 2009, Ogita, 2011], elle était nécessaire pour bien caractériser nos échantillons avant de mener une étude sous pression.

2. Pour plus de détails, consulter en ligne le site Bilbao Crystallographic Server à l'adresse : <http://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs//nph-sam>.

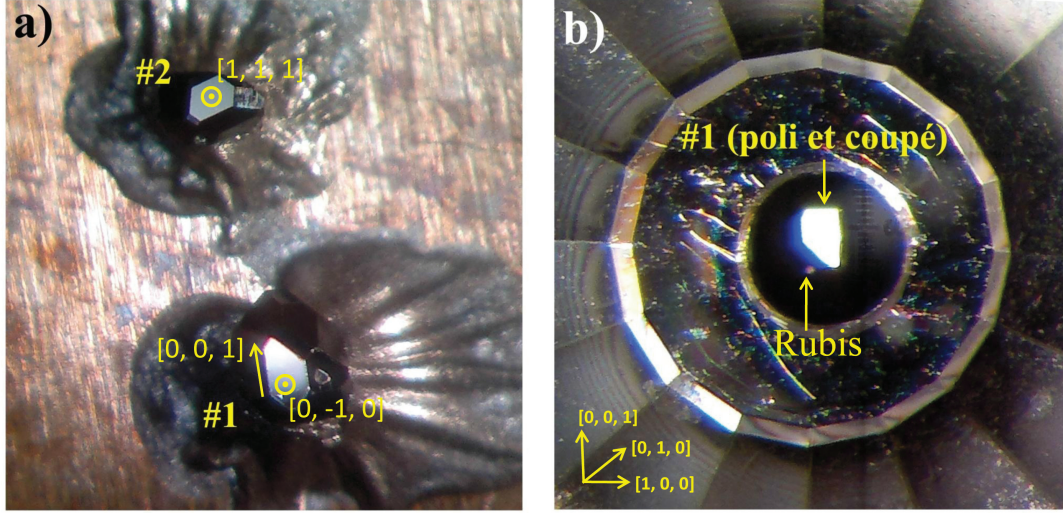


FIGURE 3.10 – a) Photographie des deux monocristaux de PrRu₄P₁₂ (nommés #1 et #2) utilisés pour notre étude Raman. b) Photographie de l'échantillon de PrRu₄P₁₂ à l'intérieur de la cellule de pression. Celui-ci provient de l'échantillon #1 après polissage et découpage. Un rubis ball à l'intérieur de la cellule est utilisé comme manomètre.

Les phonons à pression ambiante : caractérisation de la transition structurale

Un spectre des phonons de PrRu₄P₁₂ mesuré à pression ambiante est présenté Figure 3.11. A température ambiante dans la phase métallique, dans laquelle la structure de PrRu₄P₁₂ est $Im\bar{3}$, nous détectons clairement deux phonons A_g , deux phonons E_g et quatre phonons T_g . A 9 K, dans la phase isolante de structure cristalline $Pm\bar{3}$, quatre modes de phonons supplémentaires sont observés au-dessus de 200 cm^{-1} : un de plus en A_g , deux en E_g et un en T_g . Les dépendances en température complètes de 286 K à 9 K des phonons au-dessus de 200 cm^{-1} dans les symétries $[A_g + E_g]$ et $[T_g]$ sont présentées Figure 3.12 a) et b). La Figure 3.12 c) montre la dépendance en température de l'énergie de chaque mode de phonon. En dessous de T_{M-I} , dans la phase isolante nous observons clairement un dédoublement des modes de phonons E_g , du mode T_g à environ 310 cm^{-1} et du mode A_g de plus basse énergie. L'apparition de ces nouveaux modes de phonons en dessous de T_{M-I} est une signature claire de la transition de phase structurale.

A $\sim 170 \text{ cm}^{-1}$, une autre excitation, de symétrie A_g ou E_g , plus étroite ($\text{FWHM} \sim 10 \text{ cm}^{-1}$) est observée à 300 K (Cf. flèches rose FIG. 3.14). Cette excitation est aussi présente à basse température. Nous excluons donc qu'elle soit due à une excitation de champ cristallin. Son énergie diminue légèrement en diminuant la température. D'après la théorie des groupes, tous les 8 phonons attendus dans la phase $Im\bar{3}$ sont déjà observés. Les skutterudites remplies sont connues pour présenter une excitation provenant de vibrations individuelles des atomes de Pr à l'intérieur des cages formées par les atomes de phosphore. Ce type de mode vibratoire est appelé "rattling" en anglais. Un tel mode a été reporté par spectroscopie Raman dans des

3. SPECTROSCOPIE RAMAN DE LA SKUTTÉRUDITE $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$ SOUS HAUTE PRESSION

skutterudites à base de terre rare [Ogita, 2007] et interprété comme un double-phonon d'une branche plate faisant intervenir le mouvement des atomes encagés. Ce mode est large et son énergie se situe en général autour de $100\text{-}150\text{ cm}^{-1}$. Il est donc tentant d'assigner le mode à 180 cm^{-1} à un mode de "rattling" des atomes de Pr. Son énergie diminue de 5 cm^{-1} avec la température, ceci peut s'expliquer qualitativement par le changement de taille de cages lors de la transition M-I.

Uniquement en dessous de T_{M-I} , un nouveau pic étroit ($\text{FWHM} \sim 1\text{-}2\text{ cm}^{-1}$), appelé P_8 apparaît à 165 cm^{-1} en symétrie T_g . Son intensité augmente quand la température diminue de la même façon que le phonon apparaissant à 320 cm^{-1} en T_g . Ce pic à 165 cm^{-1} se situe dans la gamme d'énergie des excitations de champ cristallin (Cf. section suivante). Pourtant nous l'assignons à un nouveau phonon T_g de la phase $Pm\bar{3}$. En effet, l'assigner à une excitation CEF remettrait en question totalement le schéma de champ cristallin, nécessitant de reconsidérer les états de base Γ_1 et $\Gamma_4^{(2)}$ des deux ions Pr différenciés. Nous avons donc au final assigné cinq modes de phonons supplémentaires dans la phase $Pm\bar{3}$: un mode en A_g , deux en E_g et deux en T_g .

La figure 3.13 montre des spectres Raman de $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$ à plus haute énergie dans la phase métallique (253 K) et dans la phase isolante (6 K). Pour les deux températures de nombreux pics sont visibles entre 700 et 900 cm^{-1} . Des pics supplémentaires apparaissent dans la phase isolante en dessous de 63 K sur la même gamme d'énergie. Cette plage d'énergie de 700 à 900 cm^{-1} correspond à deux fois la plage d'énergie à laquelle nous observons la plupart des phonons de $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$. Nous pensons donc que ces pics correspondent à des processus phononiques doubles. L'apparition des nouveaux pics en dessous de 63 K est la signature de la transition structurale sur les phonons comme décrit précédemment.

Les niveaux de champ cristallin à pression ambiante : assignement

A température ambiante, nos spectres Raman présentent trois excitations de champ cristallin (Cf. FIG. 3.14 a)), comme rapporté dans la Réf. [Ogita, 2011]. Deux excitations larges sont observées dans les symétries $[A_g+E_g]$ et $[E_g]$, une autour de 50 cm^{-1} et l'autre à environ 160 cm^{-1} . Dans la symétrie $[T_g]$, une seule excitation est observée autour de 100 cm^{-1} . C'est par le suivi en température de ces excitations que nous avons pu les assigner à des transitions de champ cristallin. En effet, les excitations à 100 et 160 cm^{-1} diminuent en énergie avec la température jusqu'à devenir, respectivement, P_2 - P_3 et P_5 . L'excitation à 50 cm^{-1} durcit quand la température décroît jusqu'à devenir P_4 (Cf. FIG. 3.15). D'après les règles de sélection, les deux excitations vues en $[A_g+E_g]$ et $[E_g]$ peuvent correspondre aux transitions de champ cristallin $\Gamma_4^{(1)} \rightleftharpoons \Gamma_4^{(2)}$ et $\Gamma_{23} \rightleftharpoons \Gamma_1$. L'excitation vue en $[T_g]$ peut, quant à elle, correspondre aux transitions $\Gamma_4^{(1)} \rightleftharpoons \Gamma_4^{(2)}$, $\Gamma_4^{(1)/(2)} \rightleftharpoons \Gamma_{23}$ et $\Gamma_4^{(1)/(2)} \rightleftharpoons \Gamma_1$ (Cf. Section 3.1.1). Le schéma de champ cristallin est unique à 300 K pour tous les ions Pr. L'état de base est reconnu pour être Γ_1 . Nous assignons donc respectivement les modes à 50 cm^{-1} ($[A_g+E_g]$), 100 cm^{-1} ($[T_g]$) et 160 cm^{-1} ($[A_g+E_g]$) aux excitations de champ cristallin $\Gamma_4^{(1)} \rightleftharpoons \Gamma_4^{(2)}$, $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4^{(1)/(2)}$ et $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{23}$.

A 9 K , nous observons huit excitations de champ cristallin sur nos spectres Raman (Cf.

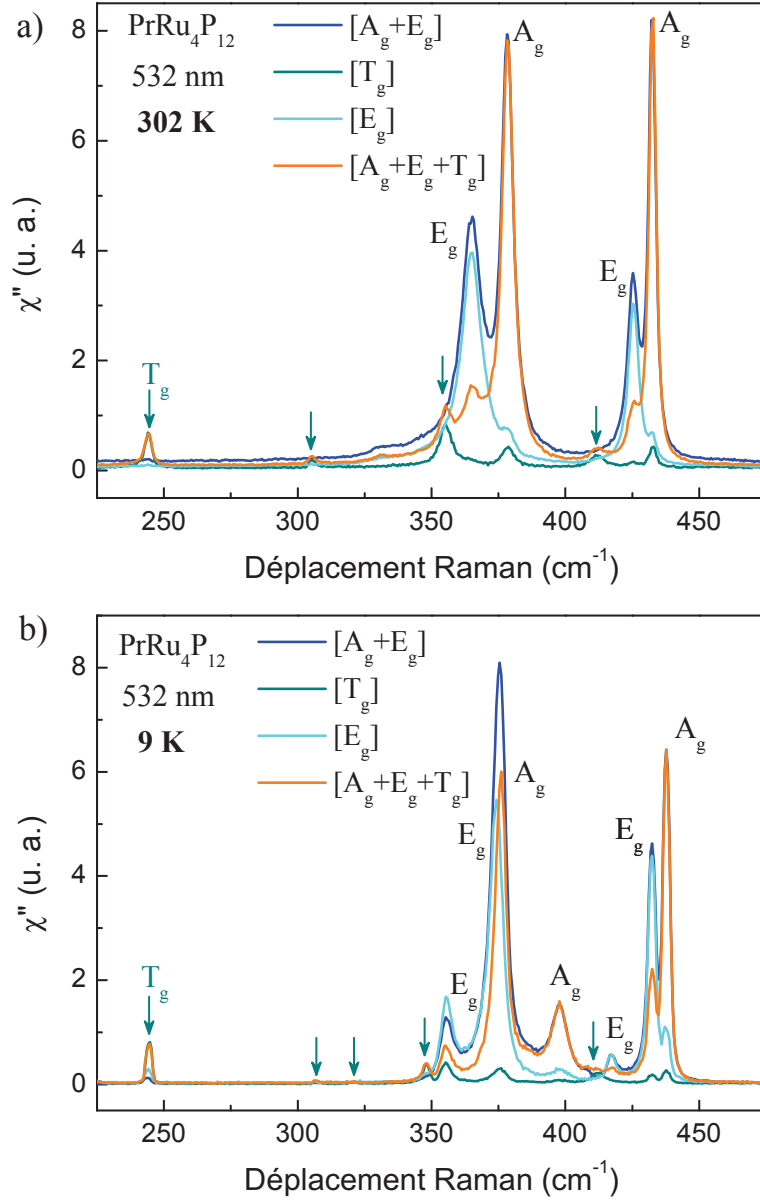


FIGURE 3.11 – Spectres Raman des phonons au-dessus de 200 cm^{-1} dans $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ dans différentes symétries à 302 K a) et 9 K b). Les flèches vertes indiquent la position des phonons T_g . Tous ces spectres ont été réalisés avec l'échantillon #1.

3. SPECTROSCOPIE RAMAN DE LA SKUTTÉRUDITE $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ SOUS HAUTE PRESSION

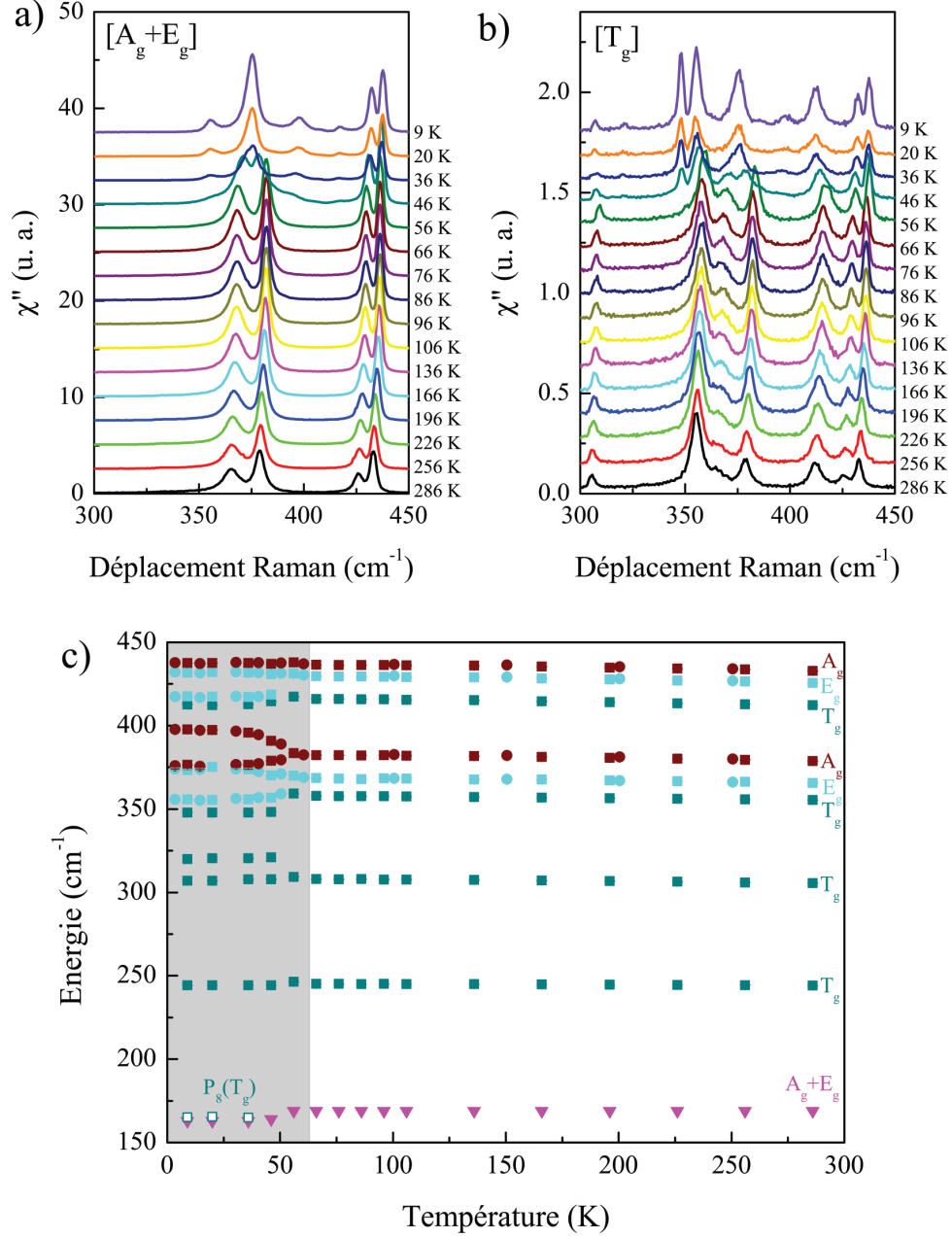


FIGURE 3.12 – a) Spectres Raman des phonons de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ de 286 K à 9 K dans la symétrie $[A_g + E_g]$. b) Spectres Raman des phonons de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ de 286 K à 9 K dans la symétrie $[T_g]$. Ces spectres ont été réalisés avec l'échantillon #1. c) Evolution en température de l'énergie des phonons dans $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$. La zone grisée en dessous de 63 K correspond à la phase isolante. Les carrés et les ronds correspondent aux mesures faites respectivement sur les échantillons #1 et #2. Les triangles roses correspondent au mode $[A_g + E_g]$ interprété comme provenant du mouvement de "rattling" des ions Pr dans les cages de P. Le mode P_8 , assigné à un phonon, est reporté par les carrés vides. Ces deux modes de plus basses énergies sont visibles dans la section concernant les excitations de champ cristallin et ont été mesurés sur l'échantillon #1.

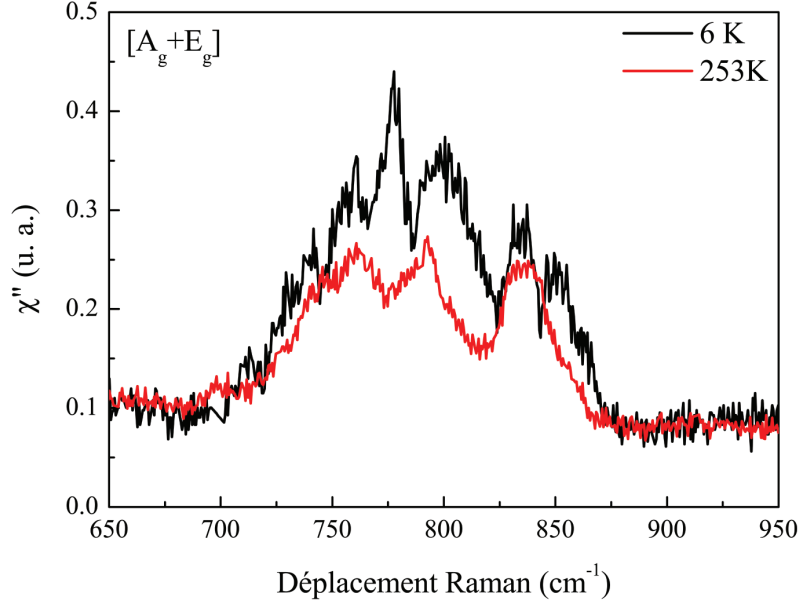


FIGURE 3.13 – Spectres Raman de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ à haute énergie dans la symétrie $[A_g+E_g]$ à 6 K et 253 K. Les excitations observées correspondent à des processus phononiques doubles (Cf. texte). Ces mesures ont été faites avec l'échantillon #2.

FIG. 3.14 b)). A basse température, les excitations sont étroites ($\sim 3 - 4 \text{ cm}^{-1}$, excepté $P_7 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$). Nous avons adopté les mêmes notations (P_1, \dots, P_7) que Ogita *et al.* afin de faciliter les comparaisons. Nous observons les excitations P_1, P_2, P_3, P_6 et P_7 en T_g , P_5 en E_g et P_4 dans toutes les symétries, ce qui est en accord avec les premières observations de champ cristallin en Raman [Ogita, 2009]. Cependant, nous observons une excitation supplémentaire à 165 cm^{-1} de symétrie T_g que nous avons notée P_8 . Comme discuté précédemment, il est très probable que cette excitation soit un nouveau phonon T_g de la phase la phase structurale $Pm\bar{3}$ car il apparaît seulement en dessous de T_{M-I} (Cf. FIG. 3.15) et son assignement à une excitation de champ cristallin remettrait les schéma de champ cristallin totalement en question.

La Figure 3.15 présente l'évolution des excitations de champ cristallin en température. Les excitations de champ cristallin très larges à haute température, en raison du peuplement thermique, s'affinent lorsque la température décroît. En dessous de T_{M-I} , de nouvelles excitations de champ cristallin apparaissent. La dépendance en température des énergies des excitations de champ cristallin mesurées est visible Figure 3.15 c). Excepté l'apparition de l'excitation P_8 , nos résultats sont tout à fait en accord avec ceux de la Réf. [Ogita, 2009]. Le schéma de champ cristallin proposé par Ogita *et al.* (Cf. section 3.1.1) est donc cohérent avec nos résultats. Nous notons que les résultats de diffusion inélastique de neutrons [Iwasa, 2005] ne sont pas totalement en accord avec ces derniers : l'excitation P_5 ne serait pas une excitation entre Γ_1 et Γ_{23} mais entre Γ_1 et Γ_4 . Aussi nous avons vérifié le schéma de champ

3. SPECTROSCOPIE RAMAN DE LA SKUTTÉRUDITE $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$ SOUS HAUTE PRESSION

cristallin en tenant pour acquis deux points : sur l'atome $\text{Pr}(1)$, le niveau de base est Γ_1 et sur l'atome $\text{Pr}(2)$ les deux premiers niveaux sont, dans l'ordre, $\Gamma_4^{(2)}$ et Γ_1 . Partant de là et admettant qu'aucun niveau n'est dégénéré, nos résultats contraignent effectivement le schéma de champ cristallin à celui présenté Figure 3.7 b).

3.2.4 Etude de $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$ sous haute pression par spectroscopie Raman

Nous exposons ici notre étude par spectroscopie Raman sous pression de $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$, menée grâce au nouveau dispositif expérimental développé pendant cette thèse (Cf. Chapitre 2). Deux campagnes de mesures sous pression de $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$ ont été réalisées mais seuls les résultats de la seconde seront présentés ici, la première ayant échoué en raison de signaux parasites dus vraisemblablement à un problème d'impureté dans le milieu transmetteur, l'hélium.

Les phonons sous haute pression : une transition structurale jusqu'à 17 GPa

La Figure 3.16 a) présente les phonons de $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$ mesurés à 7 K et 2,7 GPa. Dans la symétrie $[A_g + E_g]$, nous observons les mêmes phonons A_g et E_g que ceux qui caractérisent la phase structurale $Pm\bar{3}$ à pression ambiante (Cf. Section 3.2.3). Seul un des modes E_g n'est pas détecté clairement, il sort légèrement à $\sim 425 \text{ cm}^{-1}$ sur la Figure 3.16 a), mais son intensité est trop faible pour pouvoir l'identifier clairement. Dans la symétrie $[T_g]$ une fuite importante des phonons A_g et E_g masque les phonons T_g de plus faible intensité qui se trouvent sur la même plage d'énergie. Seul le mode T_g de plus basse énergie est visible juste en dessous de 250 cm^{-1} . Ce phonon est aussi présent dans la symétrie $[A_g + E_g]$ et avec la même intensité. Nous constatons donc qu'en raison des fuites importantes dans toutes les symétries sondées, il n'y a pas de règle de sélection claire sur les phonons sous pression. Ces fuites importantes sont dues à la biréfringence des diamants de la cellule qui fait tourner les polarisations des lumières incidente et diffusée. Quoiqu'il en soit, le fait d'identifier clairement les modes de phonons A_g et E_g qui caractérisent la phase structurale $Pm\bar{3}$, nous suffit pour détecter un changement structural éventuel sous pression vers la phase $Pm\bar{3}$.

La dépendance en pression des phonons de $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$ mesurée jusqu'à 17 GPa est présentée Figure 3.16 b). Nous n'observons aucun changement pour les phonons jusqu'à 17 GPa. Nous constatons uniquement une augmentation de leur énergie avec la pression Figure 3.16 c). Aucune transition structurale n'est visible sous pression jusqu'à 17 GPa, en accord avec les mesures de diffractions X sous pression [Miyake, 2006].

Par ailleurs, nous avons réalisé une dépendance en température des phonons A_g et E_g de 13 K à 63 K, à 17 GPa (Cf. FIG. 3.17). Au dessus de 43 K, nous observons un splitting des deux pics les plus intenses et une disparition des phonons satellites du pic principal de plus basse énergie. A partir de 53 K, nous observons uniquement deux phonons A_g et deux phonons E_g . Ce comportement des phonons est caractéristique de la transition entre les phases $Pm\bar{3}$ (basse température) et $Im\bar{3}$ (haute température) observée à pression ambiante

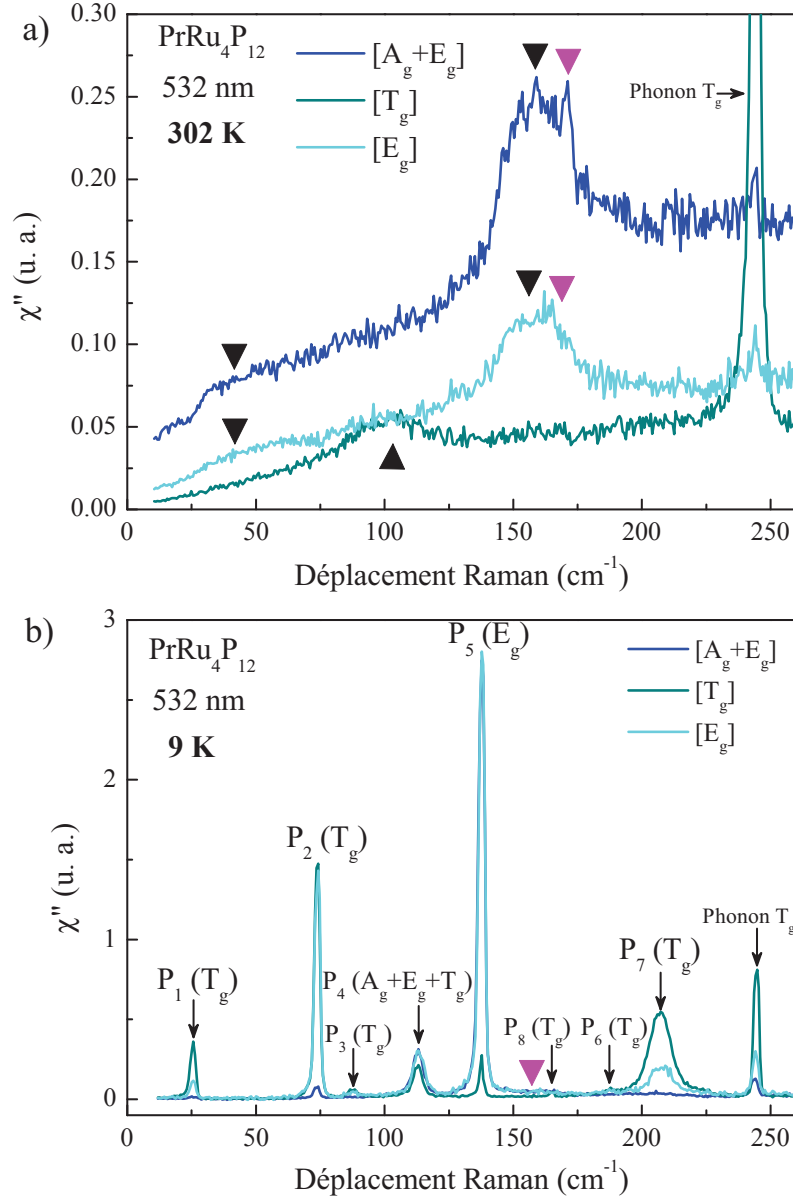


FIGURE 3.14 – a) Spectres Raman à basse énergie de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ à température ambiante dans différentes symétries. Les flèches noires indiquent des excitations de champ cristallin. b) Spectres Raman à basse énergie de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ à 9 K dans différentes symétries. Les excitations de champ cristallin sont nommées de P_1 à P_7 . P_8 désigne une nouvelle excitation étroite mesurée en $[T_g]$ et assigné à un phonon (Cf. texte). Les flèches roses pour a) et b) indiquent une excitation qui pourrait être un mode de "rattling" des ions Pr (Cf. texte).

3. SPECTROSCOPIE RAMAN DE LA SKUTTÉRUDITE $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$ SOUS HAUTE PRESSION

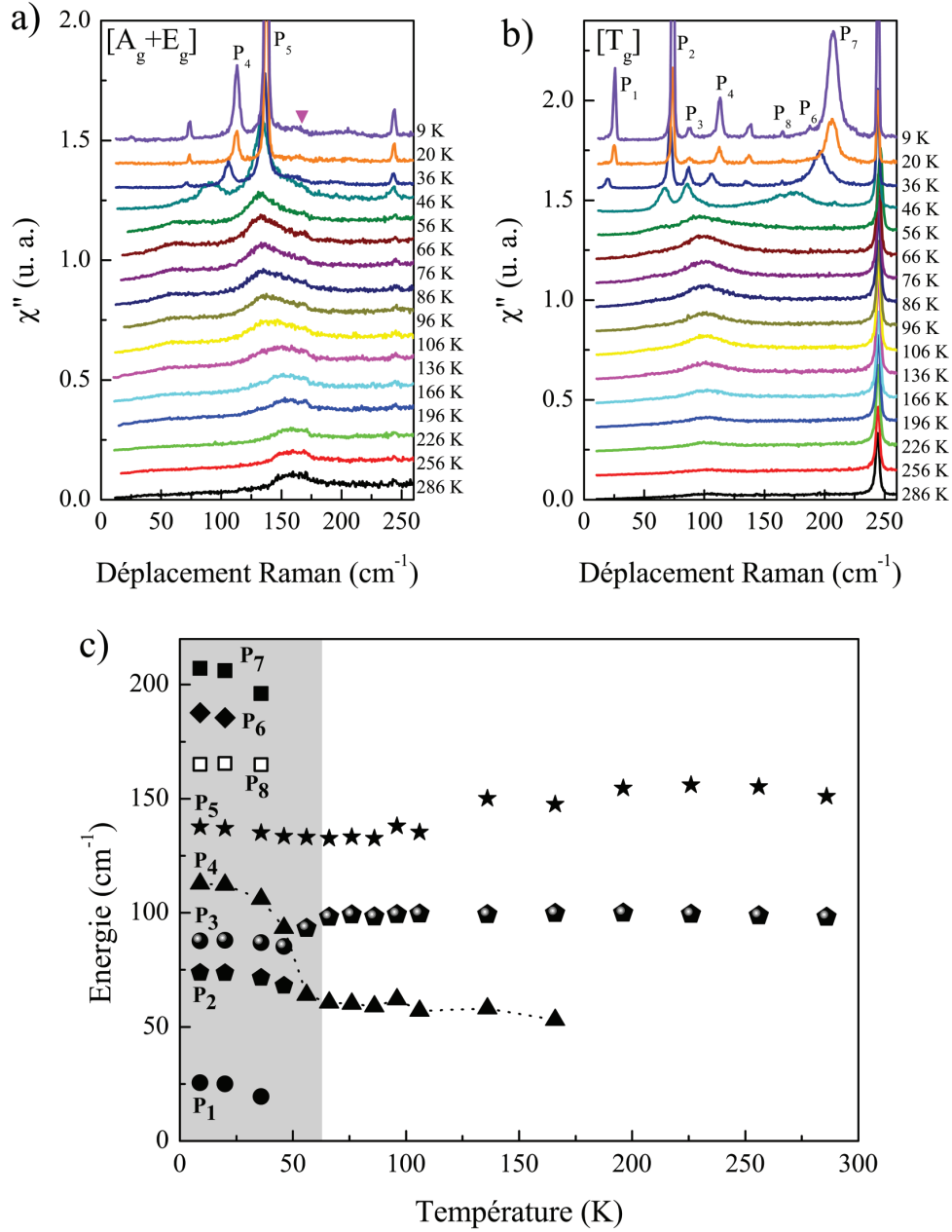


FIGURE 3.15 – Spectres Raman des excitations de 286 K à 9 K dans les symétries $[A_g + E_g]$ a) et $[T_g]$ b). Ces spectres ont été réalisés avec l'échantillon #1. c) Evolution en température de l'énergie des excitations en dessous de 250 cm^{-1} comprenant les excitations de champ cristallin et un phonon P_8 dans $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$. La zone grisée en dessous de 63 K correspond à la phase isolante.

(Cf. Section 3.2.3). Cela signifie que la transition structurale de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ à T_{M-I} à pression ambiante est toujours présente à 17 GPa entre 43 K et 63 K.

Les niveaux de champ cristallin sous haute pression : dégénérescence de niveaux à ~ 8 GPa

Nous avons suivi l'évolution des excitations de champ cristallin de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ sous pression jusqu'à 17 GPa. La Figure 3.18 montre les excitations de champ cristallin mesurées à 7 K et 5,75 GPa. Nous identifions clairement les excitations de champ cristallin P_1 , P_2 , P_3 , P_6 , et P_7 dans la symétrie $[T_g]$, P_5 dans la symétrie $[A_g+E_g]$ et P_4 dans les symétries $[A_g+E_g]$ et $[T_g]$ exactement comme à pression ambiante. Nous constatons une fuite importante du mode $P_5(E_g)$ dans la symétrie $[T_g]$, ce qui n'est pas surprenant, car comme nous venons de le voir, des fuites importantes des phonons A_g et E_g sont présentes dans la symétrie $[T_g]$. Néanmoins, les règles de sélection étant très claires, l'assignement des excitations de champ cristallin sous pression est fait sans ambiguïté.

La dépendance en pression de 0 à 17 GPa des excitations de champ cristallin est présentée Figure 3.19. Avant toute chose, nous sommes forcés de constater que le signal Raman des excitations de champ cristallin est moins intense sous pression qu'à 0 GPa, en raison du dispositif expérimental utilisé (Cf. Chapitre 2). Nous allons maintenant énumérer les différents faits marquants observés sous pression et nous tenterons ensuite d'en donner une interprétation dans la discussion.

Tout d'abord, nous remarquons que l'énergie de toutes les excitations de champ cristallin croît avec la pression, excepté celle de l'excitation P_1 qui ramollit (Cf. FIG. 3.19 b)). L'excitation P_1 semble tomber à zéro seulement au dessus de 17 GPa. Ceci montre qu'aucune inversion des niveaux de champ cristallin $\Gamma_4^{(2)}$ et Γ_1 n'intervient sur les ions $\text{Pr}(2)$ en dessous de 17 GPa, contrairement à ce qui a été supposé expérimentalement et théoriquement pour expliquer la perte de l'ordre hexadécapolaire. Cette excitation de champ cristallin est supposée responsable de l'anomalie Schottky en chaleur spécifique à 17 K. Cette anomalie diminue effectivement légèrement avec la pression (Cf. FIG. 3.21), comme P_1 , mais elle disparaît au-dessus de 5 GPa alors que P_1 reste bien visible sur toute la gamme de pression. Nous comparons également l'évolution de P_1 avec l'anomalie en résistivité T_{A1} (Cf. FIG. 3.21). On voit clairement que T_{A1} , tout en restant toujours inférieur à P_1 , suit son évolution en pression. Le lien entre les deux reste cependant à faire. L'anomalie T_{A2} vue en résistivité ne semble pas liée directement aux excitations de champ cristallin.

Le second fait marquant est l'apparition d'une nouvelle excitation à $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ au dessus de 10 GPa que nous avons nommée P_0 (Cf. FIG. 3.19 b)). A 17 GPa, les excitations P_0 et P_1 semblent avoir convergé vers la même énergie formant ainsi un pic étroit relativement intense. Au-delà de cette pression, notre montage n'était pas stable et nous avons arrêté l'expérience. La Figure 3.20 montre que le pic intense à 17 GPa disparaît rapidement avec la température. L'insert de la Figure 3.20 montre que ce pic est plus intense dans la symétrie $[T_g]$ que dans la symétrie $[A_g+E_g]$. Au vu de la dépendance en température de P_0 , nous l'assignons à une excitation de champ cristallin. Nous n'excluons pas totalement qu'elle soit le signe de l'apparition d'un autre ordre, par ex. magnétique avec l'apparition d'un magnon, mais

3. SPECTROSCOPIE RAMAN DE LA SKUTTÉRUDITE $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ SOUS HAUTE PRESSION

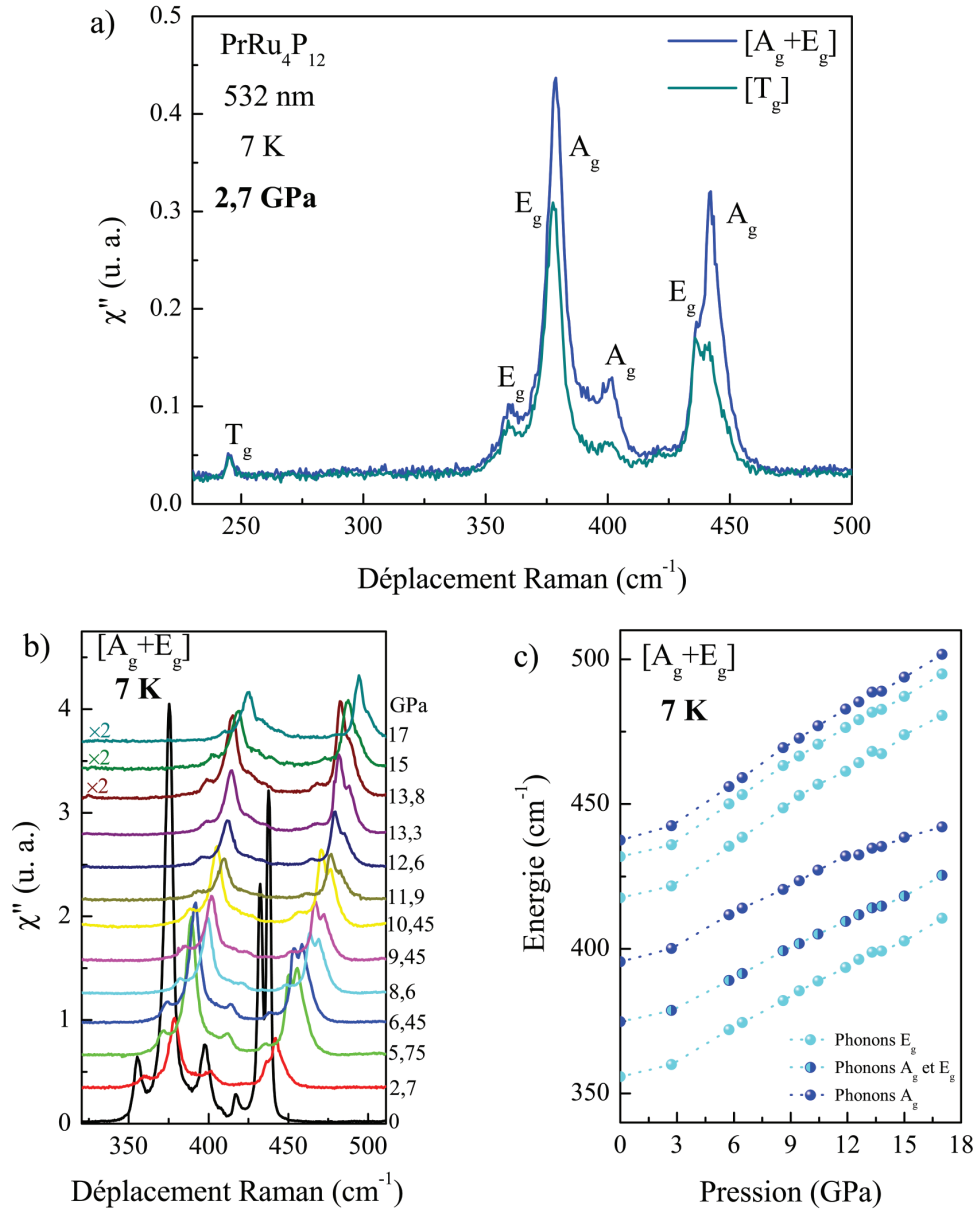


FIGURE 3.16 – a) Spectres Raman des phonons de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ dans différentes symétries à 7 K et 2,7 GPa. b) Spectres Raman des phonons de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ à 7 K de 0 à 17 GPa. Tous ces spectres ont été réalisés avec l'échantillon #1. c) Evolution en pression de l'énergie des phonons dans $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$.

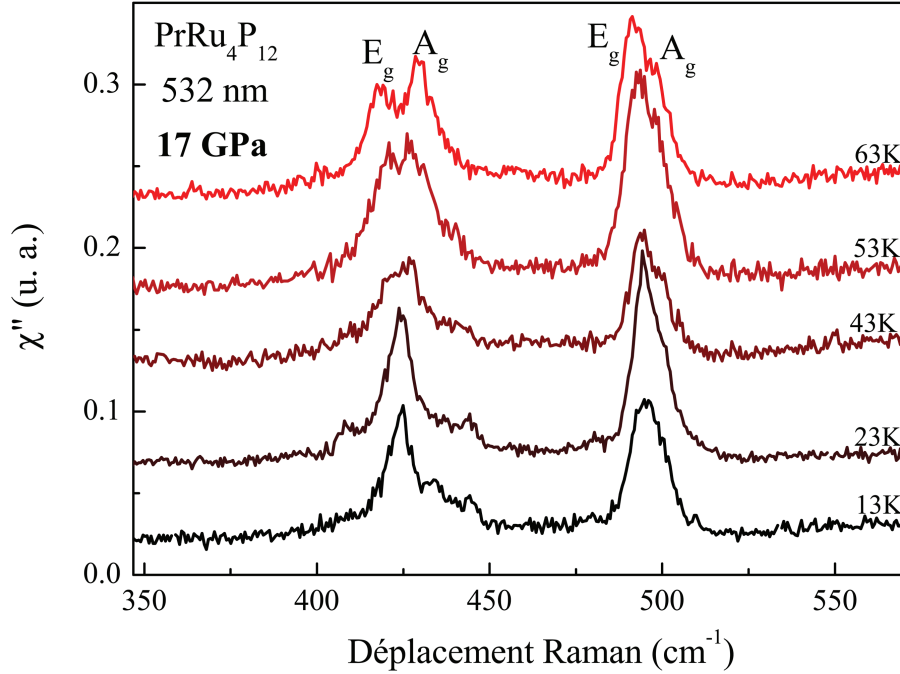


FIGURE 3.17 – Spectres Raman des phonons E_g et A_g de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ à 17 GPa de 13 K à 63 K.

aucune mesure de transport ou de chaleur spécifique n'a mis en évidence une telle transition de phase. En outre, les mesures de chaleur spécifique ont mis en évidence une anomalie Schottky à pression ambiante à très basse température. Elle a été attribuée à un splitting du niveau fondamentale $\Gamma_4^{(2)}$ sur $\text{Pr}(2)$ (gap de 0.8 K). A pression ambiante, un tel splitting n'est pas mesurable par Raman car il serait bien en dessous de notre coupure (0.5 cm^{-1} pour 6 cm^{-1} de coupure). Mais si ce splitting augmente sous pression, nous pourrions mesurer une excitation "intra" niveau de champ cristallin. Dans ce cas, à par exemple 11 GPa, le splitting serait de 14 K. Sous pression, l'anomalie de Schottky, après une augmentation à 1.6 GPa, en accord qualitatif avec nos mesures, tend à disparaître. Il est possible que l'anomalie en chaleur spécifique devienne très large à cause du splitting alors que la spectroscopie Raman ne sélectionnerait qu'une transition "intra" niveau.

Nous pensons donc que P_0 est une excitation de champ cristallin provenant d'une transition entre les niveaux du triplet fondamental $\Gamma_4^{(2)}$, dont la dégénérescence serait levée par la pression. Finalement l'énergie du niveau Γ_1 décroît avec la pression et nous pensons qu'à 17 GPa, elle est pratiquement la même que celle du niveau supérieur du triplet $\Gamma_4^{(2)}$. Les deux excitations P_0 et P_1 ainsi superposées expliqueraient pourquoi l'intensité du pic Raman observé à $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ à 17 GPa est plus importante. Ce scénario est représenté schématiquement Figure 3.22.

3. SPECTROSCOPIE RAMAN DE LA SKUTTÉRUDITE $\text{PRRU}_4\text{P}_{12}$ SOUS HAUTE PRESSION

Enfin, nous observons un splitting de l'excitation P_5 (en P_5 et $P_{5'}$) au dessus de 8 GPa qui traduit, en se basant sur le schéma de champ cristallin auquel nous conduit nos mesures et celles d'Ogita et al., à un splitting du doublet non magnétique Γ_{23} car le niveau de base Γ_1 de l'excitation P_5 est un singulet. La Figure 3.21 présente l'évolution de l'énergie de chaque excitation de champ cristallin en fonction de la pression. Bien que l'excitation P_5 soit à relativement haute énergie (~ 200 K) et donc qu'une excitation de champ cristallin entre P_5 et $P_{5'}$ ne puisse vraisemblablement pas donner lieu à l'excitation P_0 à basse température, nous vérifions que l'énergie de P_0 ne corresponde pas à l'écart entre P_5 et $P_{5'}$. Comme montré Figure 3.21 b) l'écart entre P_5 et $P_{5'}$ continue d'augmenter au-dessus de 13 GPa alors que l'énergie de P_0 reste quasiment constante et semble même décroître légèrement au dessus de 15 GPa. L'excitation P_0 provient donc très vraisemblablement d'un effet de la pression sur les niveaux de basses énergies, comme évoqué précédemment.

Etant donné les limitations de notre expérience (spectres au-dessus de $6\text{-}7\text{ cm}^{-1}$), nous pouvons penser que l'excitation P_0 est hors mesure en dessous de 10 GPa, d'autant plus que le splitting du triplet Γ_4 à pression ambiante est évalué à 0.5 cm^{-1} par les mesures de chaleur spécifique. Éventuellement, elle apparaîtrait ou augmenterait significativement en-dessous de notre énergie de coupure à la même pression que le splitting de P_5 , soit à 8 GPa. Une même origine pourrait conduire aux deux phénomènes. On note toutefois que l'excitation P_5 est portée par l'ion $\text{Pr}(1)$ alors que seul l'ion $\text{Pr}(2)$ a un niveau de base ayant une dégénérescence à lever (niveau $\Gamma_4^{(2)}$). Les deux effets semblent donc être portés par les deux ions Pr différenciés.

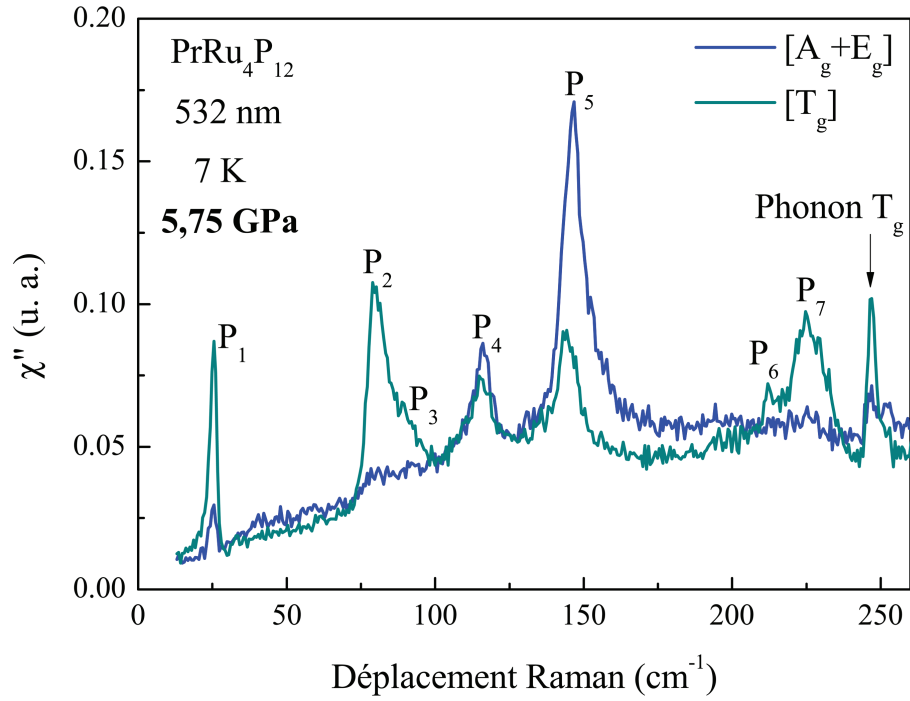


FIGURE 3.18 – Spectres Raman des excitations de champ cristallin de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$, à 7 K et 5,75 GPa, dans les symétries $[A_g + E_g]$ a) et $[T_g]$.

3. SPECTROSCOPIE RAMAN DE LA SKUTTÉRUDITE $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ SOUS HAUTE PRESSION

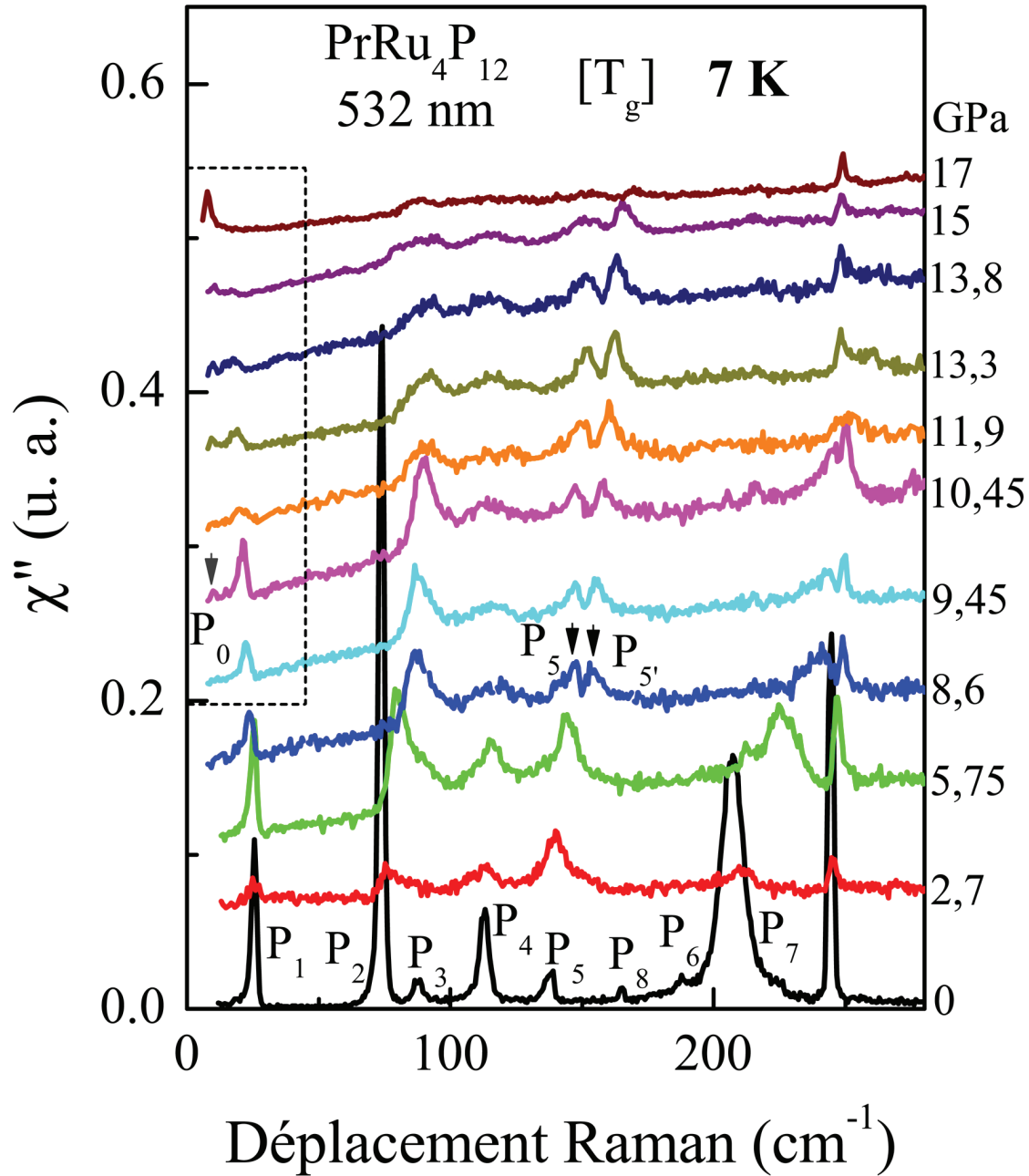


FIGURE 3.19 – a) Spectres Raman des excitations de champ cristallin dans $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ à 7 K, de 0 à 17 GPa. Tous ces spectres ont été réalisés avec l'échantillon #1. Les excitations P_0 et P_1 de 9.45 à 17 GPa à l'intérieur du cadre pointillé ont été agrandies pour plus de clarté en FIG. 3.20 a).

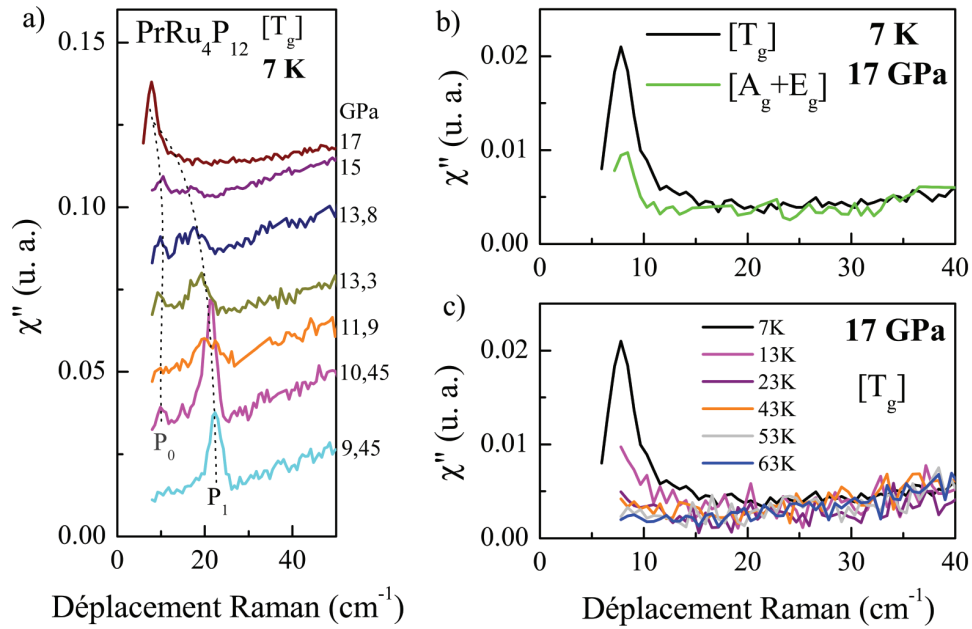


FIGURE 3.20 – a) Évolution sous pression des excitations P_0 et P_1 à 7 K dans la symétrie $[T_g]$. Les lignes pointillées sont des guides pour les yeux. b) Spectre à 17 GPa et 7 K dans les symétries $[T_g]$ et $[A_g + E_g]$. c) Spectres Raman de basse énergie de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$, à 17 GPa pour différentes températures dans la symétrie $[T_g]$.

3. SPECTROSCOPIE RAMAN DE LA SKUTTÉRUDITE $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ SOUS HAUTE PRESSION

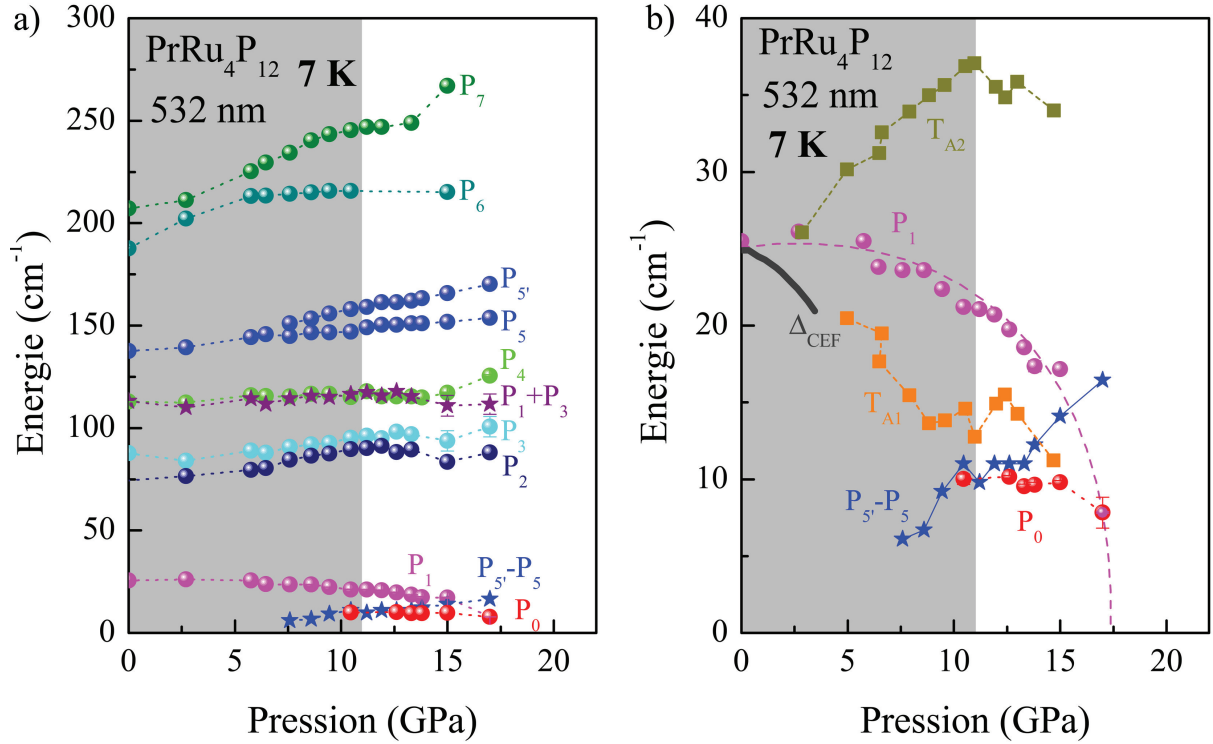


FIGURE 3.21 – a) Dépendance en pression de l'énergie des excitations de champ cristallin de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$. b) Agrandissement à basse énergie de la dépendance en pression de l'énergie des excitations de champ cristallin P_0 et P_1 . La courbe marron correspond à la dépendance en pression de l'énergie de la transition $\Gamma_4^{(2)} \rightarrow \Gamma_1$ ($\Delta_{\text{CEF}} \equiv P_1$) extraite des mesures de chaleur spécifique [Miyake, 2008]. T_{A1} et T_{A2} correspondent aux anomalies relevées en résistivité sous pression [Miyake, 2008].

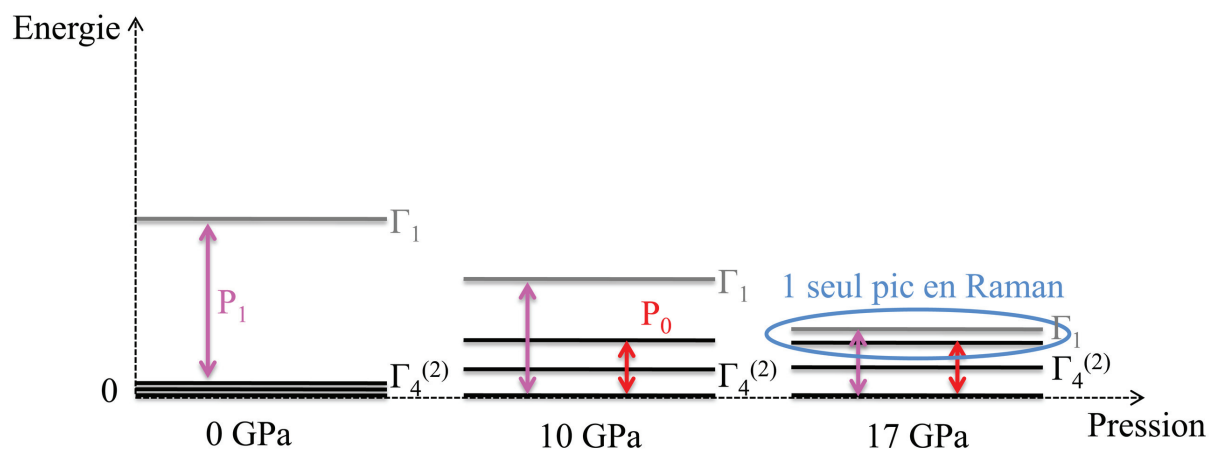


FIGURE 3.22 – Schéma interprétant l'évolution sous pression des deux premiers niveaux de champ cristallin du site Pr(2).

3. SPECTROSCOPIE RAMAN DE LA SKUTTÉRUDITE $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$ SOUS HAUTE PRESSION

Discussion

Malgré le caractère métallique que retrouve $\text{PRRu}_4\text{P}_{12}$ à basse température au dessus de 10 GPa [Miyake, 2004, Okamura, 2012], nous n'observons aucune signature de transition structurale jusqu'à 17 GPa. Notre résultat est en accord avec les mesures de diffraction X sous pression [Miyake, 2006]. D'autre part, à 17 GPa, nos mesures montrent clairement que la transition structurale $Pm\bar{3}-Im\bar{3}$ est toujours présente entre 43 K et 63 K, bien que la transition métal-isolant ne soit plus présente [Miyake, 2008]. Ces deux résultats renforcent le constat selon lequel la transition structurale n'est pas l'actrice majeure de la transition métal-isolant.

Nos résultats sur les excitations de champ cristallin remettent en question les conclusions théoriques et même expérimentales faites jusqu'alors. En effet, les niveaux Γ_1 et $\Gamma_4^{(2)}$ sur $\text{Pr}(2)$ ne se croisent pas sous pression, en tout cas jusqu'à 17 GPa. On ne retrouve pas le niveau singulet sur les atomes $\text{Pr}(2)$ sous pression ce qui déstabiliserait l'ordre hexadécapolaire. Ce niveau a quand même tendance à se rapprocher du niveau de base, comme attendu théoriquement [Kuramoto, 2006]. Nous montrons que sur ce même $\text{Pr}(2)$, le niveau de base se splitte sous pression, ou en tout cas son splitting augmente fortement passant de 0.8 K à 14 K de 0 GPa à 10 GPa. Ce nouvel ingrédient est maintenant à prendre en compte dans les théories microscopiques. De premières discussions théoriques ont d'ailleurs déjà été faites par Shiina *et al.* Ils notent que la dégénérescence du triplet peut être levée par une petite interaction magnétique ou quadrupolaire [Shiina, 2010]. Ils évaluent même que, à pression ambiante, une température de transition vers un ordre magnétique serait 10 000 fois plus faible que la transition vers l'ordre hexadécapolaire, donc non observable. Bien qu'aucune transition de phase supplémentaire n'ait été observée, il serait intéressant de vérifier la présence d'un ordre magnétique sous pression.

La levée de dégénérescence du niveau Γ_{23} observée au dessus de 8 GPa est, quant à elle, encore plus inattendue. En effet, aucune distorsion structurale n'a été reportée à cette pression. De plus ce niveau est à haute énergie et concerne l'atome $\text{Pr}(1)$. Nous n'avons à ce jour aucune piste d'explication. Nous n'excluons pas que le schéma de champ cristallin puisse être revisité en raison d'une levée de dégénérescence importante de certains multiplets ou parce que les états fondamentaux Γ_1 et $\Gamma_4^{(2)}$ ne seraient pas les bons.

3.3 Conclusion

Grâce au nouveau dispositif de spectroscopie Raman sous pression développé durant cette thèse, nous avons pu sonder pour la première fois par spectroscopie Raman le diagramme de phase pression-température de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ (Cf. FIG. 3.23). Après avoir confirmé à pression ambiante la présence de la transition métal-isolant à 63 K sur nos échantillons et caractérisé la transition structurale associée, nous avons suivi l'évolution en pression jusqu'à 17 GPa à 7 K des excitations de champ cristallin et des phonons. Bien que $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ retrouve un caractère métallique au dessus de ~ 10 GPa, aucun signe de transition structurale n'a été relevé jusqu'à 17 GPa à basse température. A 17 GPa, dans une zone du diagramme de phase où $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ est métallique quelle que soit la température, nous observons toujours une transition structurale entre 43 K et 63 K. Nous observons plusieurs effets de la pression sur les niveaux de champ cristallin de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$. Jusqu'à 17 GPa, nous n'observons aucune signature de l'inversion entre l'état fondamental $\Gamma_4^{(2)}$ et Γ_1 . La raison de la disparition de l'ordre hexadécapolaire à haute pression est donc à reconsidérer. Par ailleurs, nous observons vraisemblablement un splitting de l'état fondamental triplet $\Gamma_4^{(2)}$ des Pr(2) sous pression. Cet ingrédient est à considérer pour les futures théories. Notre résultat le plus surprenant est le splitting du doublet non kramer Γ_{23} du Pr(1) au dessus de 8 GPa. Pour l'instant, nous n'avons aucune interprétation de ce splitting. Dans un avenir proche, il serait intéressant de sonder par spectroscopie Raman l'influence du champ magnétique sur les multiplets de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$. Cela nous apporterait des informations sur la sensibilité du niveau Γ_{23} et des triplets Γ_4 à un champ magnétique. Cela nous donnera de plus amples informations sur l'effet du magnétisme sur ces levées de dégénérescence.

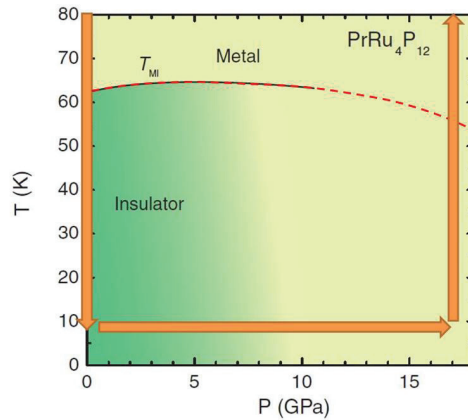


FIGURE 3.23 – Diagramme de phase pression-température de $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$. Les flèches orange représentent les zones du diagramme de phase que nous avons sondé par spectroscopie Raman. La ligne rouge discontinue indique la transition structurale $Im\bar{3} - Pm\bar{3}$ et la ligne noire continue jusqu'à 10 GPa indique la transition métal-isolant.

Chapitre 4

Etude du fermion lourd URu_2Si_2 par spectroscopie Raman

Dans ce chapitre, après avoir exposé dans la première partie quelques résultats clés de 30 ans de recherche sur le composé à fermion lourds URu_2Si_2 , je présenterai les résultats de notre étude exhaustive de ce composé par spectroscopie Raman à pression ambiante. Je présenterai tout d'abord les résultats en lien avec l'ordre caché d' URu_2Si_2 , à savoir l'observation de signatures claires de cet ordre à basse énergie et uniquement dans la symétrie A_{2g} . Après avoir discuté les comparaisons entre nos observations avec celles faites précédemment par d'autres techniques expérimentales notamment la diffusion inélastique de neutrons, nous aborderons les spécificités de la symétrie A_{2g} et leurs implications dans la discussion sur la nature du paramètre d'ordre de la phase d'ordre caché. La troisième partie concerne notre étude de la dynamique du réseau dans URu_2Si_2 par spectroscopie Raman mais également par mesures de diffusion inélastique de neutrons, de conductivité optique et des simulations numériques *ab-initio*. Enfin, la dernière partie porte sur notre étude de la physique de Kondo dans URu_2Si_2 , nous y discutons la sélectivité en symétrie de la réponse électronique à haute énergie en lien avec l'anisotropie de la physique Kondo.

4.1 Introduction

Avant de décrire en détail le riche diagramme de phase d' URu_2Si_2 et sa fameuse phase d'ordre caché à basse température, nous allons faire un bref rappel sur la physique des fermions lourds et sur la cohérence Kondo.

4.1.1 Les Fermions lourds

Les fermions lourds sont des systèmes inter-métalliques à électrons fortement corrélés contenant une terre rare (Ce, Yb, ...) ou un actinide (U, ...). Ils possèdent donc des électrons appartenant aux couches $4f$ ou $5f$ incomplètes pouvant donner lieu à un moment magnétique localisé. Dans ces systèmes, il existe une forte compétition entre localisation et délocalisation des électrons f qui s'hybrident plus ou moins avec les électrons de conduction.

4. ETUDE DU FERMION LOURD URU₂SI₂ PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

A basse température, les fermions lourds ont généralement un comportement descriptible par la théorie de Landau des liquides de Fermi [Landau, 1957]. Dans cette théorie, un gaz d'électrons en interaction est considéré comme étant équivalent à un gaz de quasi-particules libres ayant une masse dite "effective" m^* qui est la masse de l'électron libre m renormalisée. Dans les fermions lourds en raison des fortes interactions électroniques cette masse effective peut valoir jusqu'à 1000 fois celle de l'électron libre, d'où leur nom de "fermions lourds". Expérimentalement, la masse effective peut-être estimée à partir du coefficient de Sommerfeld γ extrait de la mesure de chaleur spécifique C_v :

$$C_v = \gamma T + \beta T^3 + C_M \quad (4.1)$$

où γT est la contribution électronique, βT^3 la contribution phononique et C_M la contribution magnétique.

La masse effective des quasi-particules est définie par [Ashcroft, 2002]¹ :

$$m^* = \frac{3\hbar^2}{k_F k_B^2} \gamma \quad (4.2)$$

où k_F est le vecteur d'onde de Fermi.

A travers cette relation, on constate que la grande masse effective des fermions lourds est liée à une forte contribution électronique dans la chaleur spécifique. En effet, dans les métaux ordinaires $\gamma < 5 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^2$ alors que pour les fermions lourds γ est quelques centaines de fois plus élevé. Par exemple, pour CeCu₆, l'un des fermions lourds les plus "lourds", $\gamma = 1600 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^2$. Pour URu₂Si₂ $\gamma = 180 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^2$.

Les fermions lourds sont très souvent le siège de transitions quantiques. Plusieurs d'entre eux possèdent des états magnétiques et supraconducteurs à basse température, voire des états de coexistence entre ces ordres. Les fermions lourds sont une matière première précieuse pour l'étude de la supraconductivité non-conventionnelle. Ils peuvent aussi développer des phases encore plus exotiques, comme dans le cas de la phase d'ordre caché dans URu₂Si₂. De manière générale, les fermions lourds sont le siège d'une physique très riche permettant d'étudier la plupart des problèmes fondamentaux actuels en matière condensée.

4.1.2 La physique Kondo et ses signatures dans URu₂Si₂

Généralement, les métaux ont une résistivité qui décroît lorsque leur température diminue et à basse température leur résistivité sature en fonction de la densité d'impuretés. Parfois, en présence d'impuretés magnétiques, intrinsèques ou non, la résistivité augmente à basse température, cela est dû à l'effet Kondo à une impureté [Kondo, 1964]. L'interaction Kondo génère localement un couplage antiferromagnétique entre les électrons de la bande de conduction et le moment magnétique de l'impureté pour former un état singulet. Cet écrantage de l'impureté magnétique par les électrons de conduction induit de fortes corrélations électroniques et conduit à une augmentation de la résistivité en dessous d'une température

1. $\hbar = 1,054571726 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ et $k_B = 1,3806488 \times 10^{-23} \text{ m}^2.\text{kg.s}^{-2}.\text{K}^{-1}$

T_K appelée température de Kondo (Cf. FIG. 4.1). L'effet Kondo est en fait une conséquence du modèle d'Anderson [Anderson, 1961].

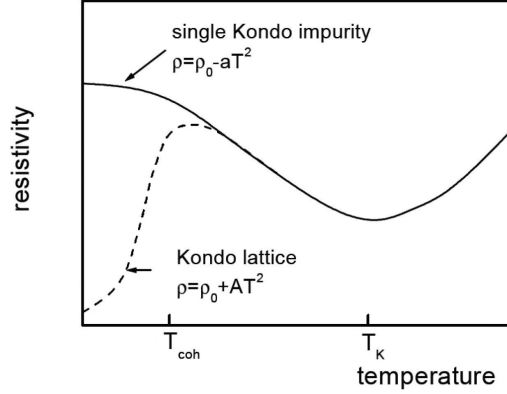


FIGURE 4.1 – Dépendance en température de la résistivité dans un métal avec l'effet Kondo.

Dans le cas des fermions lourds, ce sont les moments magnétiques locaux portés par les électrons f qui sont vus comme des impuretés magnétiques et écrantés par les électrons de conduction. L'effet Kondo s'oppose à l'établissement d'un ordre magnétique. Dans les fermions lourds, la densité d'impuretés est assez grande pour qu'il existe des corrélations entre les différents singulets Kondo locaux, on parle de réseau Kondo. L'établissement du réseau Kondo donne lieu à une résurgence d'un comportement métallique en dessous d'une température de cohérence T_{coh} (Cf. FIG. 4.1). A basses températures, la résistivité est décrite par la loi quadratique caractéristique d'un liquide de Fermi [Ashcroft, 2002] :

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2 \quad (4.3)$$

où ρ_0 est la résistivité résiduelle et A une constante positive.

La mise en place du réseau Kondo s'accompagne de maxima dans la résistivité et dans la susceptibilité magnétique. Elle est aussi accompagnée d'une ouverture partielle de gap au niveau de Fermi.

Nous allons présenter maintenant ces différentes signatures dans le cas du composé URu_2Si_2 .

La Figure 4.2 présente la dépendance en température de la résistivité [Palstra, 1986a] et de la susceptibilité magnétique DC [Palstra, 1985] dans le composé URu_2Si_2 . Deux maxima sont observés (flèches rouges) dans la résistivité et la susceptibilité DC à la température de cohérence $T_{coh} \approx 70$ K. La résistivité croît dès 300 K, il existe une température de Kondo $T_K \approx 370$ K en dessous de laquelle des singulets Kondo locaux commencent à se former [Schoenes, 1987]. Dans la suite de ce manuscrit, nous appellerons cette température de Kondo "haute température de Kondo" et nous utiliserons les termes de "température de Kondo" (T_K) ou "température de cohérence" (T_{coh}) indifféremment pour désigner l'établissement du réseau Kondo autour de 70 K.

4. ETUDE DU FERMION LOURD URu_2Si_2 PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

Par ailleurs, il est intéressant de souligner la forte anisotropie des propriétés électriques et magnétiques de URu_2Si_2 entre les axes c et a . Nous voyons par exemple, que URu_2Si_2 est environ deux fois plus résistant dans le plan (a,b) que selon l'axe c . Plus récemment, une très forte anisotropie de type Ising du facteur de Landé g a été observée [Altarawneh, 2012].

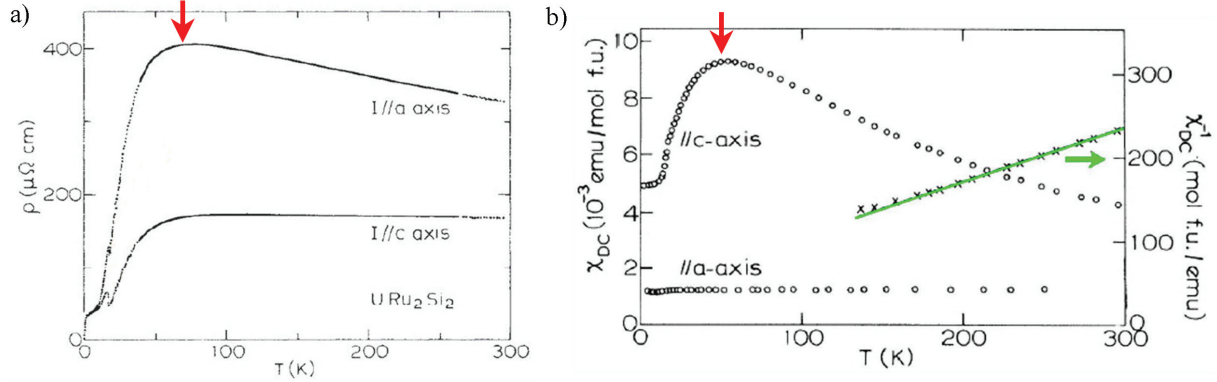


FIGURE 4.2 – a) Dépendance en température de la résistivité dans URu_2Si_2 [Palstra, 1986a] b) Susceptibilité magnétique DC (échelle de gauche) et susceptibilité inverse (échelle de droite) obtenues à 2T dans URu_2Si_2 [Palstra, 1985]. Les flèches rouges indiquent les maxima de ces deux quantités correspondant à la température de cohérence T_{coh} .

Le gap Kondo a été observé directement pour la première fois en 1988 par conductivité optique IR [Bonn, 1988]. Toutes les études de conductivité optique IR qui ont suivi ont confirmé la présence de ce gap [Nagel, 2012, Guo, 2012, Levallois, 2011]. La Figure 4.3 présente la conductivité optique IR dans URu_2Si_2 à différentes températures des Réfs. [Bonn, 1988] et [Guo, 2012]. Bonn observe un gap partiel s'ouvrir en dessous de 300 cm^{-1} lorsque la température devient inférieure à 90 K. La mesure beaucoup plus récente de Guo *et al.* montre une déplétion qui intervient en dessous de 500 cm^{-1} et débute légèrement dès 300 K avant de s'accroître fortement en dessous de 50 K.

La présence d'un gap Kondo de 11 meV a été rapportée au point X de l'espace réciproque par photoémission résolue en angle (ARPES) [Boariu, 2013]. L'établissement du réseau Kondo en dessous de 120 K a aussi été mis en évidence par des mesures de spectroscopie à effet tunnel (STM) [Aynajian, 2010, Schmidt, 2010].

L'observation du gap Kondo par spectroscopie Raman est un des objectifs de cette thèse. En effet, la spectroscopie Raman, par sa capacité à sonder précisément certaines symétries, est en mesure d'apporter des informations précieuses sur la symétrie du gap Kondo.

4.1.3 URu_2Si_2 : Trente années de recherche sur l'ordre caché

Depuis trois décennies, malgré d'intensives investigations expérimentales et théoriques, la nature microscopique de la phase dite d'ordre caché HO (pour Hidden Order en anglais) du fermion lourd URu_2Si_2 reste encore inconnue à ce jour [Mydosh, 2011, Mydosh, 2014].

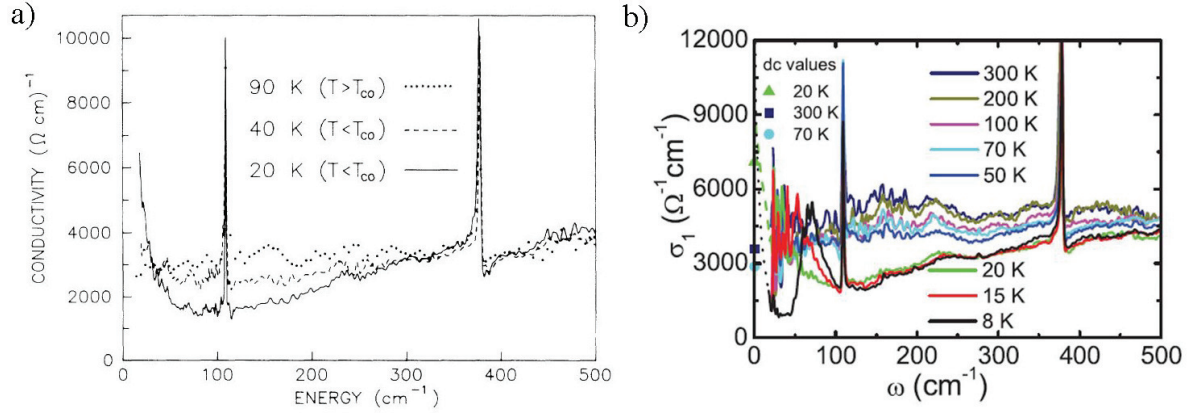


FIGURE 4.3 – Conductivité optique IR dans URu_2Si_2 à différentes températures, extrait de [Bonn, 1988] pour a) et de [Guo, 2012] pour b).

Détectée pour la première fois en 1985 par Palstra [Palstra, 1985], cette phase d'ordre caché se traduit par une transition caractéristique du second ordre dans la chaleur spécifique à $T_0 = 17,5 \text{ K}$ (Cf. FIG. 4.4a)). La variation d'entropie associée a été estimée à $\Delta S = 0,2 \ln 2$. De nombreuses mesures thermodynamiques et de transport ont révélées la présence de la transition d'ordre caché [Schlabitz, 1986, Behnia, 2005, Schoenes, 1987, de Visser, 1986]. Par ailleurs, dans l'ordre caché une perte de $\sim 40\%$ des porteurs de charge a été estimée [Maple, 1986].

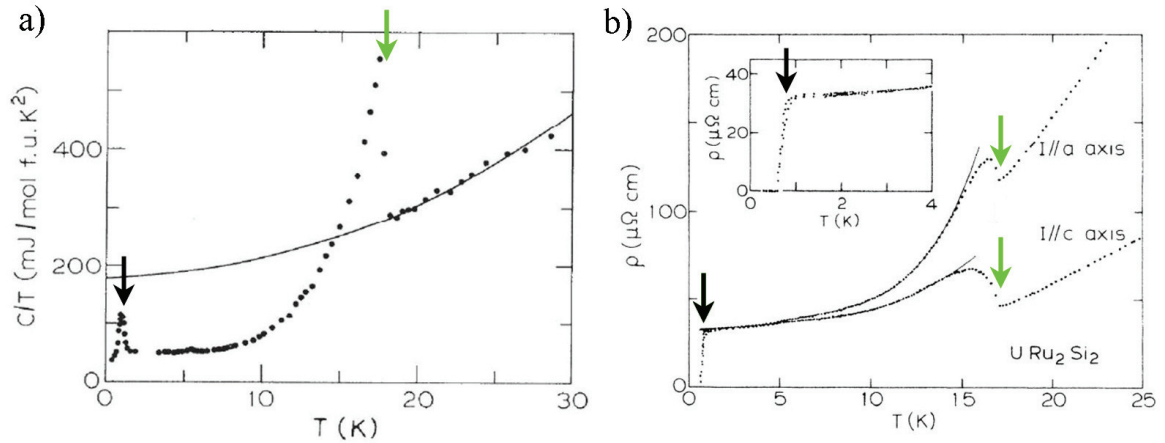


FIGURE 4.4 – a) Chaleur spécifique divisée par la température en fonction de la température [Palstra, 1985] b) Résistivité selon l'axe a et l'axe c en fonction de la température [Palstra, 1985]. L'insert est un agrandissement autour de la température de transition supraconductrice. Les flèches vertes et noires indiquent respectivement les transitions d'ordre caché et supraconductrice.

4. ETUDE DU FERMION LOURD URu_2Si_2 PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

URu_2Si_2 devient supraconducteur en dessous de $T_c = 0,7 - 1,5 \text{ K}$. La supraconductivité est très sensible à la qualité des échantillons, aujourd'hui avec des échantillons de bonne qualité les températures critiques observées sont autour de $T_c = 1,5 \text{ K}$. Cette transition supraconductrice est caractérisée par un petit pic dans la chaleur spécifique (Cf. FIG. 4.4 a)).

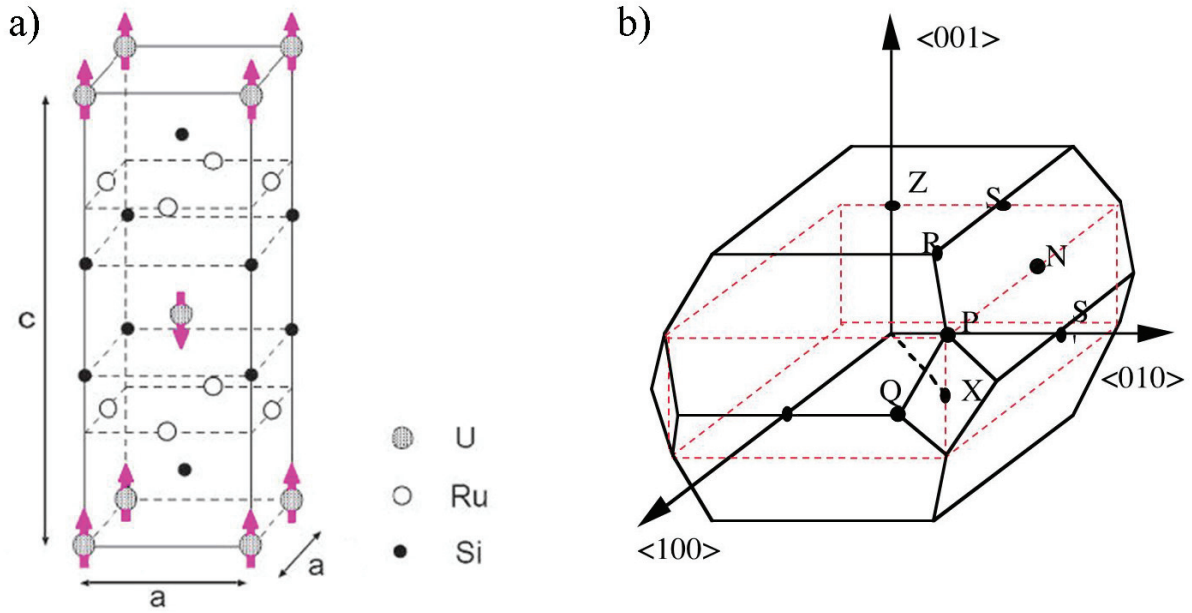


FIGURE 4.5 – a) Structure cristallographique de URu_2Si_2 avec les moments des atomes d'uranium orientés selon l'axe c dans la phase antiferromagnétique. Dans ce cas, la structure est tétragonale simple mais si on néglige les moments magnétiques des uraniums, ces derniers deviennent tous équivalents, la structure est alors tétragonale centrée, ce qui est le cas dans la phase paramagnétique. b) En noir : zone de brillouin tétragonale centrée dans la phase paramagnétique. En rouge : zone de brillouin tétragonale simple dans la phase antiferromagnétique.

Dans la phase paramagnétique URu_2Si_2 , possède une structure tétragonale centrée de groupe d'espace D_{4h} ($I4/mmm$, $n^\circ 139$) (Cf. Figure 4.5). Les positions de Wyckoff des atomes d'U, de Ru et de Si, sont respectivement 2a, 4d, et 4e. Ces paramètres de mailles sont $a=4.1281(5)\text{\AA}$, $c=9.573(2)\text{\AA}$, $z_{\text{Si}}=0.371(1)$ à 300 K et $a=4.12473(6)\text{\AA}$, $c=9.5578(1)\text{\AA}$, $z_{\text{Si}}=0.3715(1)$ à 25 K [Cordier, 1985].

L'énigme sur la nature de cette phase d'ordre caché vit réellement le jour en 1987 lorsque C. Broholm détecta pour la première fois dans cette phase par diffusion neutronique un petit moment magnétique de $0,03 \mu_B$ orienté selon l'axe c [Broholm, 1987, Broholm, 1991]. Aucun ordre magnétique dipolaire statique avec un moment associé aussi petit ne pouvait expliquer la large variation d'entropie associée à cette transition. Depuis, des mesures de résonance magnéto-nucléaire (RMN) ont révélé la formation de régions antiferromagnétiques

spatialement inhomogène en dessous de T_0 avec un large moment magnétique [Matsuda, 2001]. Le faible moment magnétique est désormais attribué aux défauts dans les échantillons. Pour preuve, une mesure plus récente sur des échantillons de très haute qualité a réévalué le faible moment magnétique à $0,01 \mu_B$ [Amitsuka, 2007].

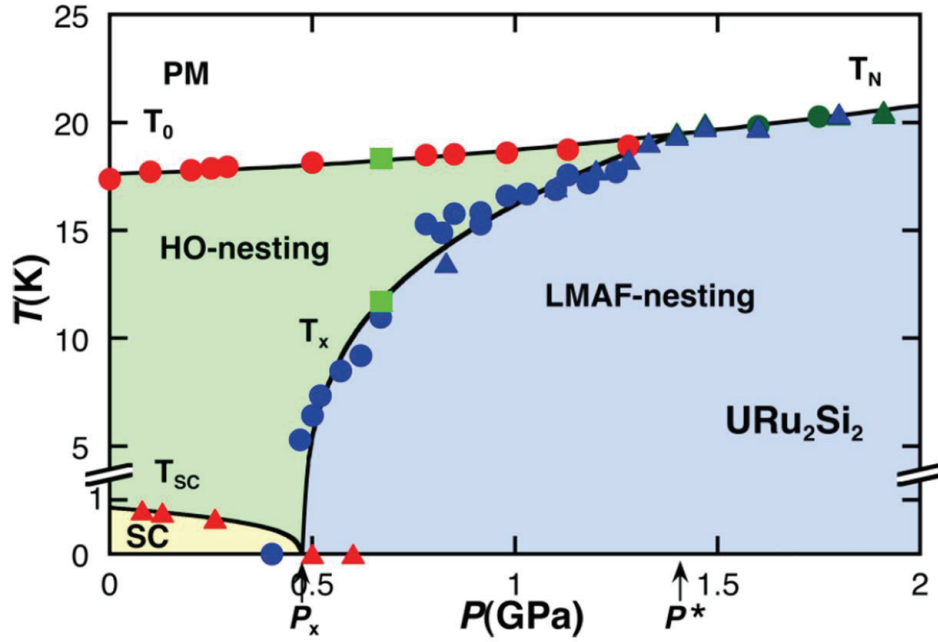


FIGURE 4.6 – Diagramme de phases de URu_2Si_2 en fonction de la température et de la pression [Villaume, 2008]. Les sigles PM, LMAF, SC et HO signifient respectivement Para-Magnetic, Large-Moment-Antiferromagnetic, SuperConductor et Hidden-Order.

A basse température lorsqu'une petite pression de 0,5 GPa est appliquée sur URu_2Si_2 , une transition du premier ordre intervient. En effet, la phase d'ordre caché disparaît pour laisser place à un ordre antiferromagnétique simple [Amitsuka, 2007, Butch, 2010, Hassinger, 2008]. Le diagramme de phase d' URu_2Si_2 en fonction de la pression et de la température est présenté Figure 4.6. La phase supraconductrice disparaît sous pression avec la phase d'ordre caché.

Bien que la nature microscopique de la phase d'ordre caché soit encore inconnue à ce jour, de nombreuses études expérimentales ont permis de la caractériser [Mydosh, 2011, Mydosh, 2014].

Excitations magnétiques

Les mesures de diffusion inélastique de neutrons [Broholm, 1991, Bourdarot, 2010, Wiebe, 2007] ont mis en évidence la présence de deux excitations magnétiques avec un vecteur d'onde commensurable $Q_0=(1,0,0)\equiv(0,0,1)$ et un vecteur d'onde incommensurable $Q_1=(1.4,0,0)$. Ces

4. ETUDE DU FERMION LOURD URu_2Si_2 PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

excitations Q_0 et Q_1 sont mesurées respectivement à 1.7 meV et 4.8 meV dans l'ordre caché (Cf. Figures 4.7 a) et c)). Comme le montre les spectres de la Figure 4.7 b) réalisés à une pression de 0,67 GPa, l'excitation magnétique à Q_0 n'est présente que dans la phase d'ordre caché, elle disparaît dans les phases paramagnétiques et antiferromagnétique. Cette excitation magnétique commensurable en Q_0 est à ce jour, la signature majeure de l'ordre caché. L'excitation incommensurable mesurée en Q_1 est présente dans la phase AF à 8 meV et dans la phase paramagnétique jusqu'à environ 100 K (Cf. Figures 4.7 c) et d)).

La majeure partie de la perte d'entropie observée en chaleur spécifique perdue dans la phase d'ordre caché est reliée par Wiebe *et al.* à la perte d'excitations de spin en Q_1 dans l'ordre caché [Wiebe, 2007].

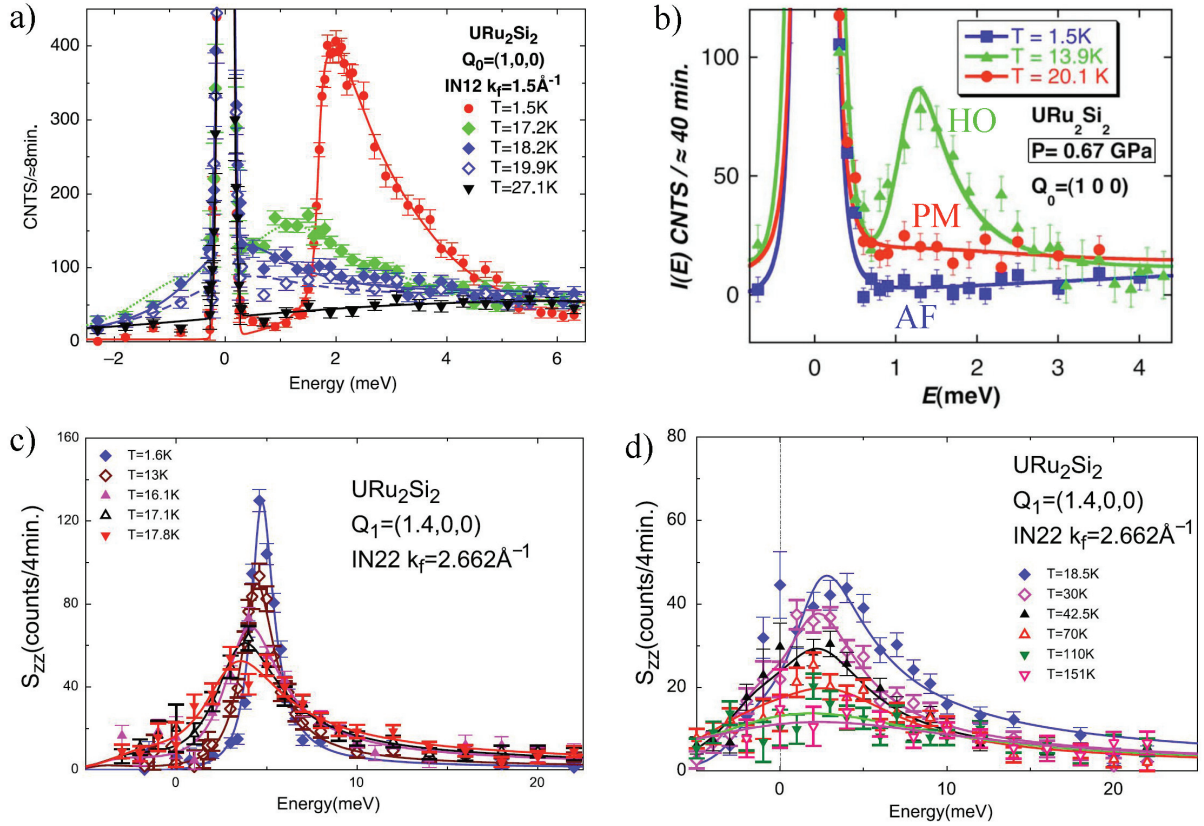


FIGURE 4.7 – a) Spectres en énergie à Q_0 pour différentes températures à travers la transition d'ordre caché [Bourdarot, 2010]. b) Spectres en énergie à Q_0 dans les phases antiferromagnétique (AF), d'ordre caché (HO) et paramagnétique (PM) [Villaume, 2008]. c) et d) Spectres en énergie à Q_1 pour différentes températures à travers la transition d'ordre caché [Bourdarot, 2014].

Très récemment, Bareille *et al.* ont détecté par ARPES de nouvelles poches d'électrons en forme de pétale autour du point Γ dans les directions équivalentes $[1, 0, 0]$ [Bareille, 2014].

Ces pétales sont connectés entre eux par le vecteur Q_1 .

Gap d'ordre caché

L'autre point communément admis aujourd'hui est la présence d'un gap partiel de la surface de Fermi observé clairement par les mesures de conductivité optique IR [Bonn, 1988, Schoenes, 1987]. Ce gap est visible en dessous de 55 cm^{-1} sur la Figure 4.3. Par ailleurs, ce gap est en accord avec la reconstruction abrupte de la surface de Fermi mesurée aux points Γ et Z à T_0 par ARPES [Santander-Syro, 2009, Yoshida, 2010, Boariu, 2013]. D'après les mesures d'ARPES à T_0 de Yoshida *et al.*, la structure tétragonale centrée de la phase paramagnétique devient tétragonale simple dans la phase d'ordre caché, en perdant la symétrie $(1/2, 1/2, 1/2)$ et sans que les atomes ne changent de position. En effet, le groupe d'espace $I4/mmm$ a la particularité de pouvoir perdre un ou plusieurs éléments de symétrie tout en conservant la position des atomes [Harima, 2010]. Ainsi, la structure dans la phase d'ordre caché est similaire à celle de la phase AF, ce qui avait déjà été mis en avant par Hassinger *et al.* par des mesures d'oscillations quantiques sous pression [Hassinger, 2010]. Aucune différence n'avait été notée sur les branches électroniques à la transition AF sous pression.

Brisures de symétries

Une brisure de symétrie de l'axe de rotation 4 à l'entrée de la phase d'ordre caché a été reportée par une mesure de couple magnétique [Okazaki, 2011] et une mesure de résonance cyclotron [Tonegawa, 2012] suggérant la possibilité d'un état de liquide de Fermi "nématique" pour la phase d'ordre caché. Cependant, ces résultats sont encore très controversés [Kambe, 2013].

D'après les mesures de [Takagi, 2012, Bernal, 2006, Amato, 2004], l'ordre caché brise la symétrie de renversement du temps. Là encore, une mesure récente d'effet Kerr ne montre pas d'évidence de la brisure de symétrie de renversement du temps dans l'ordre caché, celle-ci intervient seulement à la transition supraconductrice [Schemm, 2014]. Les théories ne sont pas non plus en accord à ce sujet, la question reste donc ouverte.

Des mesures ultrasons en fonction de la température et sous champ magnétique [Yanagisawa, 2013, Kuwahara, 1997] montrent un ramollissement de la constante élastique $C_{11} - C_{12}$ en dessous de $\sim 120 \text{ K}$, c'est-à-dire à l'établissement de la cohérence Kondo (Cf. FIG. 4.8). Ce ramollissement disparaît lorsqu'un champ magnétique de 35 T est appliqué selon l'axe c (Cf. FIG. 4.8). A 35 T , la cohérence Kondo est très réduite et l'ordre caché disparaît [Scheerer, 2012]. Yanagisawa *et al.* suggèrent que le ramollissement de la constante élastique $C_{11} - C_{12}$ est dû à la présence d'une instabilité orthorhombique (de type B_{1g}) connectée avec le "cross-over" Kondo.

Les théories sur l'ordre caché

Depuis 30 ans, de nombreuses théories ont vu le jour pour tenter d'expliquer l'origine microscopique de la phase d'ordre caché dans URu_2Si_2 . La difficulté majeure provient de la physique de l'uranium qui présente des fluctuations de valences entre U^{4+} (configuration

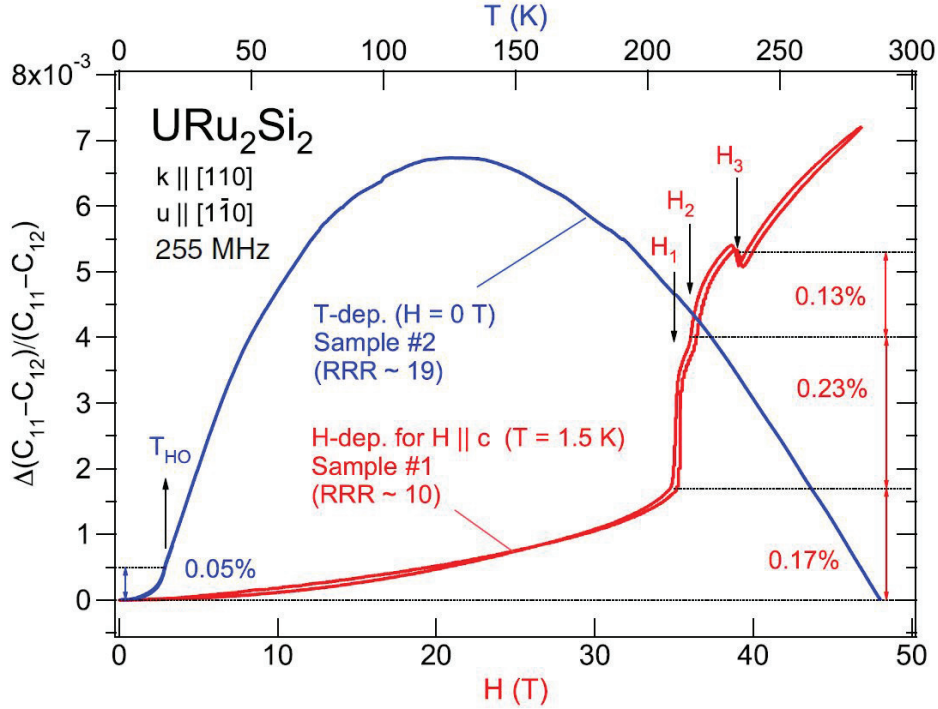


FIGURE 4.8 – Comparaison des dépendances en température (courbe bleue) et en champ magnétique (courbe rouge) de la constante $C_{11} - C_{12}$ dans URu_2Si_2 , extraite de la Réf. [Yanagisawa, 2013].

électronique $5f^2$) et U^{3+} ($5f^3$), à laquelle s'ajoute la physique de Kondo, avec une forte hybridation entre les électrons f et les électrons de conduction. La dualité entre localisation et itinérance des électrons f est au cœur du problème.

Les principaux modèles et théories analytiques proposés ont été répertoriés par J.A. Mydosh et P.M. Oppeneer dans la Réf. [Mydosh, 2014].

Malgré ces efforts théoriques impressionnants, aucune de ces théories n'arrive à reproduire intégralement les résultats expérimentaux. Ces modèles et théories peuvent être classés suivant le degré d'itinérance des électrons f . Par exemple les Réfs. [Kasuya, 1997, Kiss, 2005, Hanzawa, 2007, Haule, 2009] proposent des théories où les électrons $5f$ possèdent un caractère localisé. A l'opposé, les Réfs. [Ikeda, 1998, Chandra, 2002, Varma, 2006] sont des exemples de théories itinérantes. Certaines théories tentent de reproduire le caractère dual des électrons $5f$ comme par exemple [Pépin, 2011, Chandra, 2013]. Nous ne détaillerons aucune de ces théories dans ce manuscrit de thèse. Nous nous contenterons de mentionner quelques spécificités de certaines d'entre elles, dès que cela sera nécessaire pour appuyer nos propos.

Etat de l'art de la spectroscopie Raman dans URu_2Si_2

En trente ans de recherche, environ un millier de papiers ont été publiés sur URu_2Si_2 . Pourtant seulement deux études Raman ont été faites par Cooper *et al.* en 1987 [Cooper, 1987] et Lampakis *et al.* en 2006 [Lampakis, 2006]. La première rapporte l'existence d'une excitation quasi-élastique dans la phase paramagnétique dans la symétrie A_{2g} (Cf. Figure 4.9 a)), due à des excitations de spin. Cooper *et al.* ont mesuré aussi la dépendance en température du phonon A_{1g} (Cf. Figure 4.9 b)). Leur étude ne révèle aucune signature particulière de l'ordre caché. Lampakis *et al.* ont mesuré la dépendance en température de tous les modes de phonons actifs en Raman. Excepté un élargissement peu convaincant du phonon A_{1g} à T_0 , aucune signature significative de l'ordre caché n'est mise en évidence.

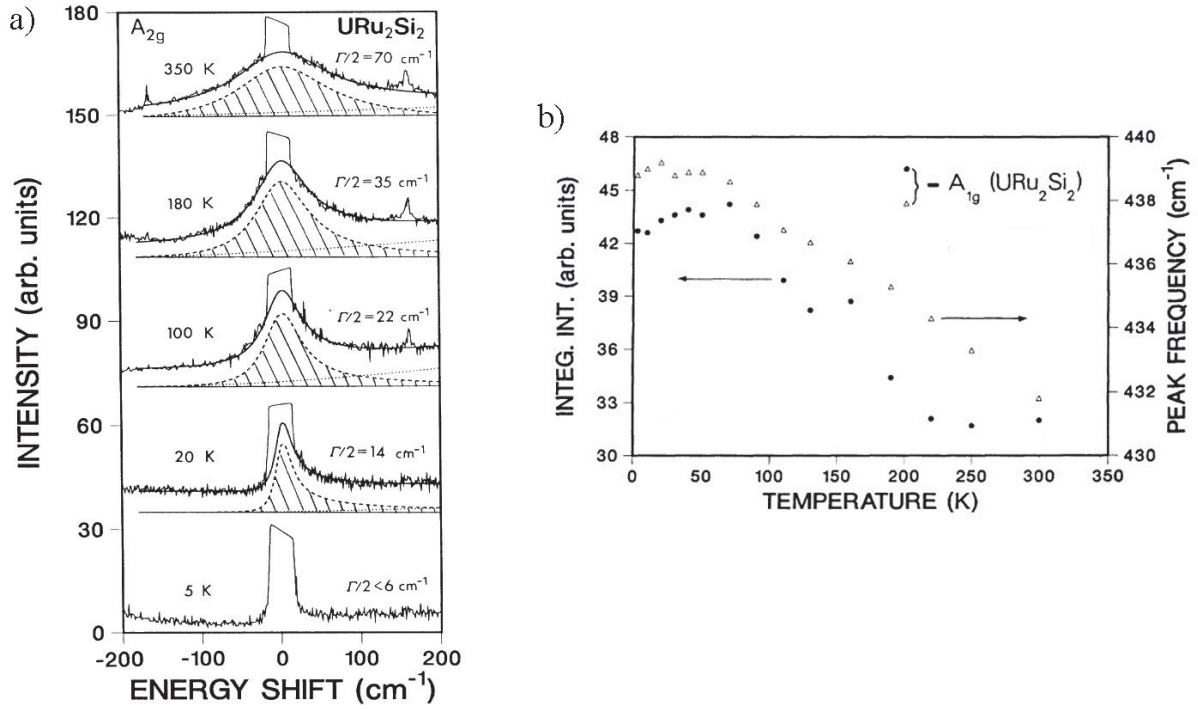


FIGURE 4.9 – a) Excitation quasi-élastique observée par Cooper *et al.* par spectroscopie Raman [Cooper, 1987] dans la symétrie A_{2g} . b) Intensité intégrée et énergie du phonon A_{1g} en fonction de la température, extraites de [Cooper, 1987].

Motivations

Aujourd'hui, grâce aux différents progrès techniques de la spectroscopie Raman et la présence d'échantillons de bonne qualité, la spectroscopie Raman en raison de ses spécificités peut apporter des réponses nouvelles et complémentaires sur la physique de URu_2Si_2 . Les questions initiales qui ont motivé les différentes études Raman menées durant cette thèse étaient les suivantes :

- Existe-il une signature Raman phononique ou électronique de l'ordre caché ? Si c'est le cas, quelles sont les symétries de cette signature ?
- Les gaps d'ordre caché et d'hybridation Kondo déjà observés par conductivité optique sont-ils présents dans le continuum électronique Raman. S'ils existent, quelles sont leurs symétries ?
- Aucune observation directe d'excitations de champ cristallin n'a été faite dans URu_2Si_2 alors que de nombreuses théories proposent des schémas de champ cristallin. Nous voulions chercher la présence d'excitation de champ cristallin dans URu_2Si_2 grâce à la spectroscopie Raman qui est sensible à ce type d'excitations.

4.2 Préparation des échantillons de URu_2Si_2 et règles de sélection Raman

4.2.1 Échantillons polis, échantillons clivés

Nos mono-cristaux de URu_2Si_2 sont fabriqués par la méthode Czochralski à l'aide d'un four tétra-arc [Aoki, 2010]. Le RRR (Residual Resistivity Ratio) de nos échantillons est compris entre 50 et 70.

La spectroscopie Raman requiert l'utilisation d'échantillons avec des surfaces de bonne qualité optique (sans trous, ni rayures) afin de minimiser les réflexions parasites qui contribuent à la diffusion élastique. Le polissage ou le clivage des échantillons permet d'obtenir des surfaces de bonne qualité optique. Bien que le composé URu_2Si_2 se clive facilement dans le plan (a, b), il est impossible de le cliver dans le plan (a, c). Par conséquent, l'accès aux excitations de symétrie E_g mesurables seulement lorsque le champ électrique incident se trouve dans le plan (a, c) (Cf. section 4.2.2) nécessite de polir les échantillons dans ce plan. La préparation des échantillons polis est décrite ci-dessous.

Nos résultats concernant les signatures Raman de l'ordre caché observés en symétrie A_{2g} (Cf. section 4.3) ont été obtenus à partir de deux échantillons d'une même croissance clivés et placés sous vide rapidement (quelques minutes) au début de chaque campagne de mesure. Nous voulions minimiser toutes dégradations de la surface au contact de l'air pouvant entraîner un signal raman électronique parasite.

Pour notre étude des phonons dans URu_2Si_2 (Cf. section 4.4), nous n'avons utilisé que des échantillons polis, y compris dans le plan (a, b) afin d'obtenir de très larges surfaces de bonne qualité optique (Cf. FIG. 4.10). Enfin l'étude de la physique Kondo (Cf. section 4.5) a été faite sur des échantillons clivés et polis, avec des résultats similaires.

Préparation des échantillons polis

Quatre échantillons issus de la même croissance ont été polis, deux dans le plan (a, b) (#c1 et #c2) et deux dans le plan (b, c) (#a1 et #a2) (Cf. FIG. 4.10). Le polissage a été fait au CEA-Grenoble en utilisant de la pâte diamantée de 1 μm et de 0.1 μm .

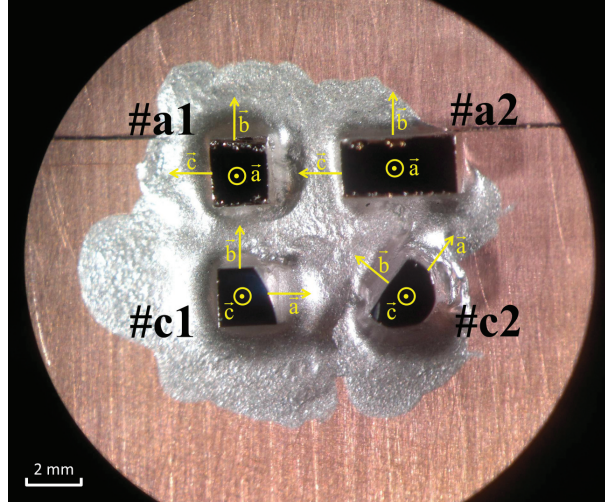


FIGURE 4.10 – Photographie de nos quatre échantillons de URu_2Si_2 polis. Les deux échantillons du haut ont été polis dans le plan (b, c) et les deux du bas dans la plan (a, b) . Ces quatre échantillons proviennent de la même croissance. Dans la suite de ce manuscrit, nous les nommerons respectivement #a1, #a2, #c1 et #c2.

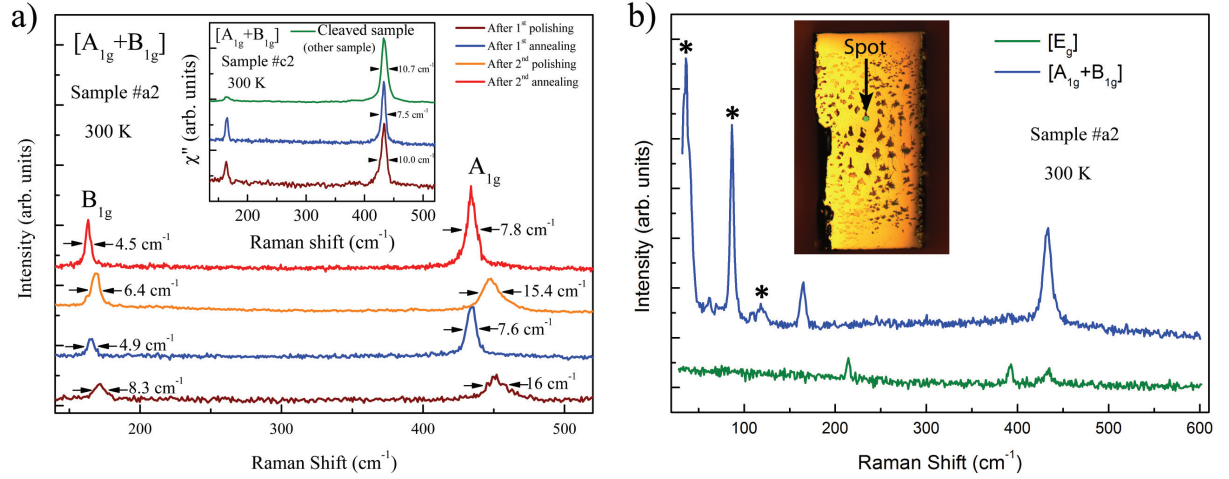


FIGURE 4.11 – a) Spectres Raman dans la configuration $a(ab)\bar{a}$ ($A_{1g} + B_{1g}$) pour l'échantillon #a2 après le premier polissage (en marron), le premier recuit (en bleu), le second polissage (en orange) et le second recuit (en rouge). L'insert montre les spectres Raman dans la configuration $c(aa)\bar{c}$ ($A_{1g} + B_{1g}$) pour l'échantillon #c2 après le premier polissage (en marron), le premier recuit (en bleu) et pour un échantillon clivé (en vert) b) Spectres Raman de l'échantillon 1 obtenu avec le spot laser focalisé sur les taches sombres, dans les configurations $a(aa)\bar{a}$ ($A_{1g} + B_{1g}$) et $a(ac)\bar{a}$ (E_g), après le premier recuit. Le symbole * indique les raies parasites du laser.

4. ETUDE DU FERMION LOURD URU_2SI_2 PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

Après...	le 1 ^{er} polissage	et le 1 ^{er} recuit	le 2 nd polissage	et le 2 nd recuit	clivé
A _{1g} FWHM	16.00	7.64	15.41	7.78	10.7
A _{1g} Energie	451.71	434.26	448.14	434.25	435.3
B _{1g} FWHM	8.32	4.91	6.40	4.52	10.1
B _{1g} Energie	171.38	165.36	168.62	163.29	166.5

TABLE 4.1 – Résultats des fits Lorentziens en cm^{-1} des phonons A_{1g} et B_{1g} après chaque étape de préparation de l'échantillon #a2, poli dans le plan (a, c) et pour un échantillon clivé.

Les échantillons #a2 et #c2 ont été polis, mesurés puis recuits à 1075 ° C pendant 5 jours sous ultra vide. Cette dernière procédure a induit sur l'échantillon #a2 de nombreuses taches sombres sur la surface polie (Cf. FIG. 4.11) alors que la surface de l'échantillon #c2 est restée homogène. Après avoir repoli l'échantillon #a2 afin de retirer les taches sombres, nous l'avons recuit à 950° C pendant 2 jours sous ultra vide. Après ce second recuit à plus basse température, l'échantillon #a2 conserve une surface homogène sans taches sombres.

La Figure 4.11 a) présente les spectres des modes de phonon A_{1g} et B_{1g} à chaque étape de préparation des échantillons #a2 (figure principale) et #c2 (insert). Pour l'échantillon #c2 (Cf. insert FIG. 4.11 a)), l'énergie et la largeur des modes de A_{1g} et B_{1g} restent identiques avant et après polissage et recuit. En outre, les modes de phonons A_{1g} et B_{1g} pour l'échantillon #c2 sont similaires à ceux de l'échantillon clivé (Cf. table 4.1).

En revanche, le polissage induit des contraintes qui se traduisent par un élargissement (largeur doublée) et un décalage des modes de phonons A_{1g} et B_{1g} vers les hautes énergies de 4% pour l'échantillon #a2 poli dans le plan (b, c) (Cf. FIG. 4.11 a) et table 4.1). Cela a été aussi observé pour l'échantillon #a1 lui aussi poli dans le plan (b, c). Le premier recuit à 1075° permet aux phonons de s'affiner et de se déplacer à plus basse énergie pour retrouver des valeurs similaires à celles de l'échantillon clivé. Cependant, de nombreuses taches sombres apparaissent sur la surface polie (Cf. insert FIG. 4.11 b)). La Figure 4.11 b) montre qu'aucune nouvelle excitation Raman n'est observée lorsque le laser est focalisé sur ces taches. Nous avons analysé ces taches à l'aide d'un microscope électronique SEM (Scanning Electron Microscopy) équipé d'une sonde EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Les taches parasites sont riches en Si, (18,48 % de U, 36,93 % de Ru et 44,58 % de Si) par rapport à la composition de l'échantillon entre les taches (20,02 % de U, 40,39 % de Ru et 39,59 % de Si) qui est bien en accord avec la stoechiométrie de composé. Grâce à un second polissage nous avons pu faire disparaître toutes les taches, ce qui suggère que cette phase parasite reste en surface. Ce nouveau polissage élargit et décale aussi les phonons à plus haute énergie (Cf. FIG. 4.11 a)). Grâce à un second recuit à 950 ° C pendant 2 jours sous ultra vide, les contraintes dans l'échantillon sont relâchées et les phonons retrouvent leurs largeurs et leurs énergies initiales (Cf. Table 4.1) sans qu'aucune tache n'apparaisse sur la surface.

4.2.2 Règles de sélection Raman pour le composé URu₂Si₂

L'utilisation de différentes polarisations pour les lumières incidente et diffusée lors d'une expérience de diffusion Raman permet de sélectionner les symétries du groupe d'espace D_{4h} (n°139, I4/mmm) auquel appartient le composé URu₂Si₂.

Les symétries actives en Raman dans ce groupe d'espace sont : A_{1g}, B_{1g}, A_{2g}, B_{2g} et E_g (qui est doublement dégénérée). Les règles de sélection Raman calculées comme décrit dans le chapitre 1 pour quatre orientations d'échantillon différentes sont présentées dans l'annexe A.1. On note que la symétrie E_g peut être sondée uniquement dans les configurations² **a(b, c)ā**, **a(c, b)ā** et **a(L, R)ā**, i.e. dans le plan (a, c). Seules les symétries A_{1g} et E_g peuvent être sondées seules. Pour obtenir des réponses pures dans les autres symétries, il faut procéder à des soustractions des spectres Raman obtenus dans différentes configurations. Un exemple est donné en annexe avec l'extraction d'un signal A_{2g} pur.

Les phonons actifs en Raman sont dans les symétries A_{1g}, B_{1g} et E_g. Un descriptif plus détaillé des phonons dans URu₂Si₂ est donné section 4.4. Pour les mesures sous champ magnétique, nous utilisons les polarisations circulaires afin d'éviter la rotation des polarisations rectilignes due à l'effet Faraday.

4.3 Signatures de l'ordre caché de URu₂Si₂ en symétrie A_{2g}

Cette partie présente nos résultats Raman en symétrie A_{2g}, à savoir une réponse quasi-élastique dans la phase paramagnétique et un pic étroit à 1,7 meV, ainsi qu'un gap de basse énergie qui s'ouvre en dessous de 6,8 meV dans la phase d'ordre caché. Dans cette partie, nous présenterons les dépendances en température, en champ magnétique et en longueur d'onde de la lumière incidente du signal Raman A_{2g}. Ceci nous permet de comparer en détail le pic observé en Raman avec la résonance à **Q**₀=(0,0,1) observée en diffusion inélastique de neutrons. Nous discuterons la spécificité de la symétrie A_{2g} et les possibles origines des différents signaux Raman.

Au cours de notre étude du composé URu₂Si₂, de notre recherche d'excitations de champ cristallin notamment, nous avons eu connaissance des résultats de Kung *et al.* [Kung, 2015] qui avaient été obtenus avec des échantillons clivés et pour une longueur d'onde laser incidente de 750 nm. Ceci nous a motivé à reprendre certaines études sur des échantillons fraîchement clivés.

4.3.1 Réponse A_{2g} dans l'état paramagnétique

Outre le signal dû aux phonons et une réponse électronique à haute énergie (> 500 cm⁻¹), le signal Raman d'URu₂Si₂ est caractérisé par une réponse en symétrie A_{2g} à basse énergie (< 200 cm⁻¹). Cette réponse est déjà présente dans la phase paramagnétique et est fortement affectée par l'entrée dans la phase d'ordre caché.

2. Par commodité, nous utilisons la notation de Porto : **k**_i(**e**_i, **e**_d)**k**_d

4. ETUDE DU FERMION LOURD URU₂SI₂ PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

URu₂Si₂ présente une réponse quasi-élastique en dessous de 200 cm⁻¹ dès 300 K dans la symétrie A_{2g} (Cf. FIG. 4.12 a)). Cette contribution quasi-élastique, déjà observée par Cooper *et al.* [Cooper, 1986] dans les années 80, avait alors été attribuée à des fluctuations de spin. Ce signal, décrit dans un modèle de relaxation simple, est ajusté par une Lorentzienne amortie :

$$\chi''(\omega) \propto \frac{\Gamma\omega}{\omega^2 + \Gamma^2} \quad (4.4)$$

où Γ est la largeur à mi-hauteur de la contribution quasi-élastique.

La dépendance en température de la largeur à mi-hauteur de cette contribution quasi-élastique en A_{2g} est représentée Figure 4.12 b). De 300 K à 100 K, on observe une décroissance linéaire de la largeur à mi-hauteur similaire à la relaxation de Korringa [Korringa, 1950] dans les métaux [Becker, 1977]. Entre 100 K et 50 K, la largeur à mi-hauteur est constante, puis elle se remet à décroître plus fortement en dessous de 50 K qu'au dessus de 100 K. Le temps de vie d'une excitation est proportionnel à l'inverse de sa largeur. Donc, si nous résumons le comportement en température de l'excitation A_{2g} en terme de durée de vie, de 300 K à 100 K sa durée de vie augmente, de 100 K à 50 K, elle est stable et en dessous de 50 K, elle augmente à nouveau avec la diminution de la température et même plus fortement qu'au dessus de 100 K. Dans la phase Kondo cohérente, cette augmentation de la durée de vie de l'excitation est attendue en raison de l'augmentation de la densité d'état [Martinho, 2007]. Le plateau observé entre 100 K et 50 K est quant à lui relié à l'établissement de la cohérence Kondo (crossover) [Shiba, 1975].

Nos résultats sur la dépendance en température de la largeur à mi-hauteur de l'excitation quasi-élastique A_{2g} sont relativement similaires aux mesures de Cooper *et al.* [Cooper, 1987], excepté la décroissance en dessous de 50 K que Cooper observe en dessous de 30 K. Il relie cette chute à l'apparition de l'ordre caché plutôt qu'à la physique de Kondo. Cette différence en température par rapport à nos résultats peut s'expliquer par une mauvaise estimation de l'échauffement laser de la part de Cooper.

Nous avons étudié par ailleurs l'effet du champ magnétique sur cette excitation quasi-élastique en A_{2g}. La figure 4.12 c) montre deux spectres Raman en A_{2g} réalisés à 80 K, l'un a été obtenu à champ magnétique nul, l'autre avec un champ magnétique de 10 T appliqué le long de l'axe *c*. Avec notre précision, aucun changement n'est observé sur les spectres entre 0 et 10 T.

4.3.2 Réponse Raman A_{2g} dans la phase d'ordre caché

A la transition d'ordre caché (17,5 K), la réponse quasi-élastique A_{2g} s'effondre et laisse place à l'ouverture d'un gap en dessous de 55 cm⁻¹, à l'intérieur duquel émerge une excitation étroite à ~ 14 cm⁻¹ (Cf. FIG. 4.13 a)).

La Figure 4.14 montre les réponses Raman dans l'état d'ordre caché (HO) à 10,5 K ou 13 K et dans l'état paramagnétique (PM) à 22 K ou 23 K dans toutes les symétries accessibles lorsque la polarisation de la lumière incidente se trouve dans le plan (a, b). Seule la symétrie E_g ne peut pas être sondée dans cette configuration (Cf. section 4.2.2). Il est important de noter ici que tous nos spectres ont été mesurés avec la même puissance laser, le même montage

ORDRES CACHÉS ET MAGNÉTISME ÉTUDIÉS PAR SPECTROSCOPIE RAMAN EN
CONDITIONS EXTRÊMES

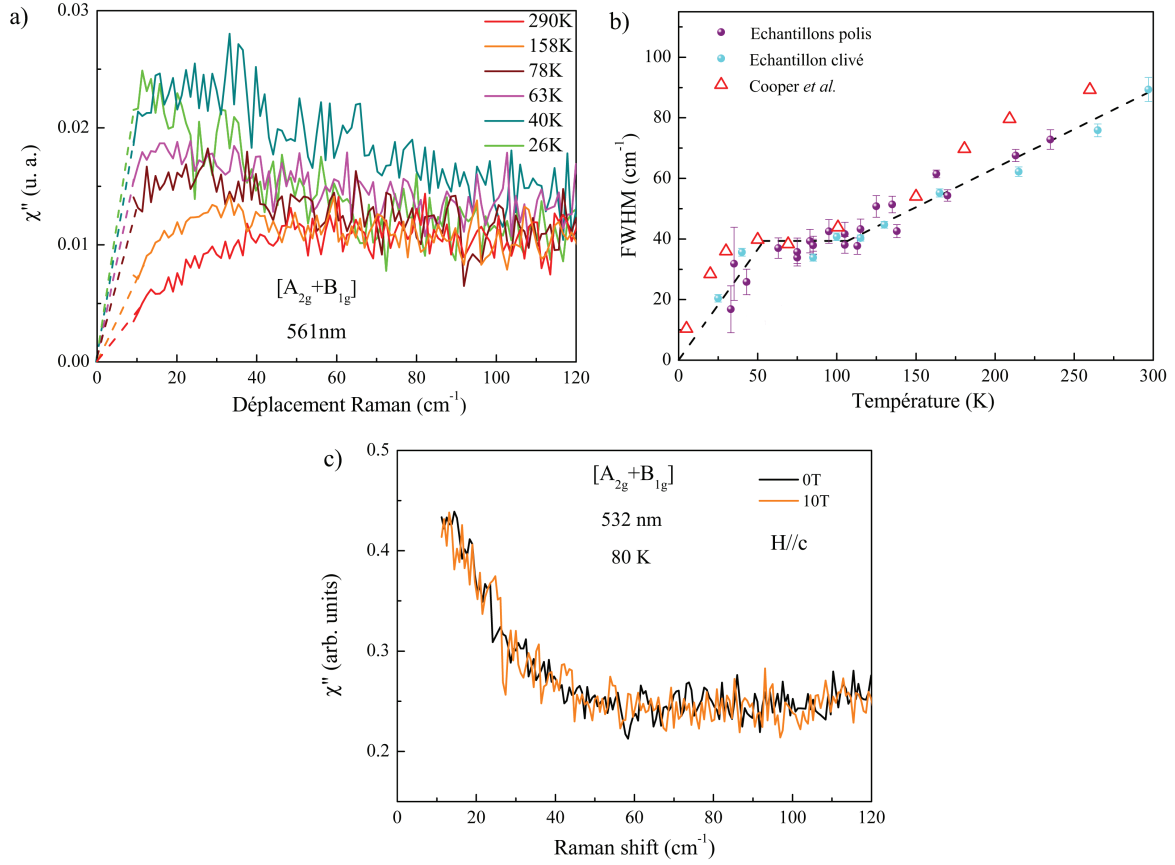


FIGURE 4.12 – a) Susceptibilité Raman dans la symétrie $A_{2g}+B_{1g}$ de 26 K à 290 K. b) Largeur de la réponse quasi-élastique en fonction de la température. La ligne en pointillés est un guide pour les yeux. Les triangles ouverts correspondent aux mesures de Cooper *et al.* [Cooper, 1986]. c) Spectres Raman de l'excitation quasi-élastique A_{2g} à 0 et 10 T à la température de 80 K.

optique (excepté l'insertion des polariseurs) et sont présentés sans normalisation particulière, afin de permettre une comparaison pertinente des intensités. Dans la phase d'ordre caché, le gap en dessous de 55 cm⁻¹ et l'excitation étroite à ~ 14 cm⁻¹ ne sont présents que dans les symétries $[A_{2g}+B_{2g}]$ et $[A_{2g}+B_{1g}]$ (Cf. Figure 4.14 (a) et (e)). Le pic A_{2g} est entre trois et quatre fois plus intense que l'amplitude de notre bruit de mesure. Avec cette précision, ni le pic, ni le gap ne sont observés dans les autres symétries sondées, c'est-à-dire pour les symétries $[A_{1g}+B_{2g}]$, $[B_{1g}+B_{2g}]$ et $[A_{1g}+B_{1g}]$ (Cf. Figure 4.14 (b), (c), (d)). Les soustractions entre les spectres Raman dans l'état HO et l'état PM dans les différentes symétries sondées sont visibles Figure 4.13 b). Pour une meilleure comparaison du bruit, les spectres contenant la réponse B_{1g} ont été normalisés par rapport à l'intensité du phonon B_{1g} . Le spectre en $A_{2g}+B_{2g}$ n'a pas été normalisé car il a été réalisé dans les mêmes conditions expérimentales que le spectre en $A_{2g}+B_{1g}$.

4. ETUDE DU FERMION LOURD URU₂SI₂ PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

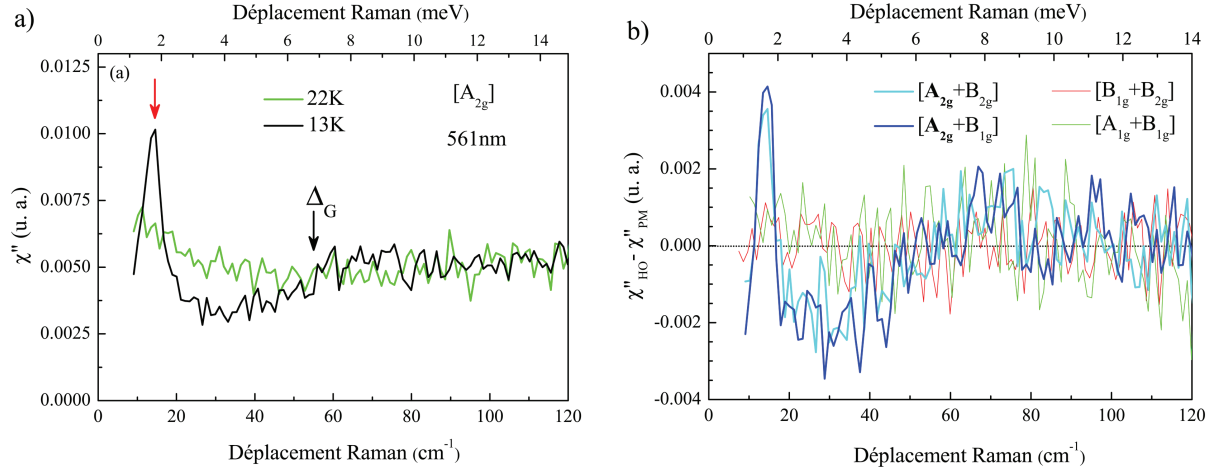


FIGURE 4.13 – a) Spectres Raman de URu₂Si₂ en symétrie A_{2g} pure (Cf. Annexe A.3) dans la phase d'ordre caché (13 K) et dans la phase paramagnétique (22 K). b) Soustractions des réponses Raman dans la phase d'ordre caché et la phase paramagnétique pour toutes les symétries sondées. Tous les spectres ont été mesurés à la même puissance laser. Les spectres contenant la réponse B_{1g} ont été normalisés par rapport à l'intensité du phonon B_{1g}.

Par ailleurs, nous n'observons aucune fluctuation nématique de charge [Gallais, 2013] sur nos spectres dans les symétries B_{1g} ou B_{2g}. Les potentielles brisures de symétrie de l'axe 4 comme celles observées par les mesures de moment de force [Okazaki, 2011] et les mesures de résonance cyclotron [Tonegawa, 2012] ne peuvent donc être confirmées par spectroscopie Raman.

Description du pic Raman en symétrie A_{2g}

Le pic Raman A_{2g} à l'intérieur du gap est symétrique et très étroit avec une largeur à mi-hauteur (FWHM) de $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ à 7,5 K, après déconvolution de la réponse instrumentale du spectromètre (3 cm^{-1} , Cf. Chapitre 2). Il s'agit donc d'une excitation de grande durée de vie. D'après nos mesures, on estime $\Delta t \sim \frac{\hbar}{2\Delta E} \sim 2600 \text{ fs}$ à 7 K et $\Delta t \sim 100 \text{ fs}$ à 20 K. Des quasi-particules avec un grand temps de vie dans l'ordre caché ont été détectées par ARPES au point X avec $\Delta t \sim 300 \text{ fs}$ à 12 K et $\Delta t \sim 44 \text{ fs}$ au dessus de l'ordre caché à 12 K [Dakovski, 2011]. En raison de la différence de temps de vie observée pour ces deux types d'excitations, aucun lien direct ne peut être fait entre elles.

Regardons la dépendance en température précise de cette excitation : Les Figures 4.15 a), b) et c) montrent l'évolution du pic A_{2g} à travers la transition d'ordre caché. On observe un élargissement du pic avec la température croissante, ainsi qu'un décalage vers les basses énergies. Au dessus de la transition d'ordre caché, on retrouve le signal quasi-élastique A_{2g}. La position et la largeur à mi-hauteur du pic sont reportées sur la Figure 4.15 d) (symboles pleins). L'énergie et la largeur du pic A_{2g} sont presque constantes jusqu'à $\sim 15 \text{ K}$. Ensuite à

ORDRES CACHÉS ET MAGNÉTISME ÉTUDIÉS PAR SPECTROSCOPIE RAMAN EN
CONDITIONS EXTRÊMES

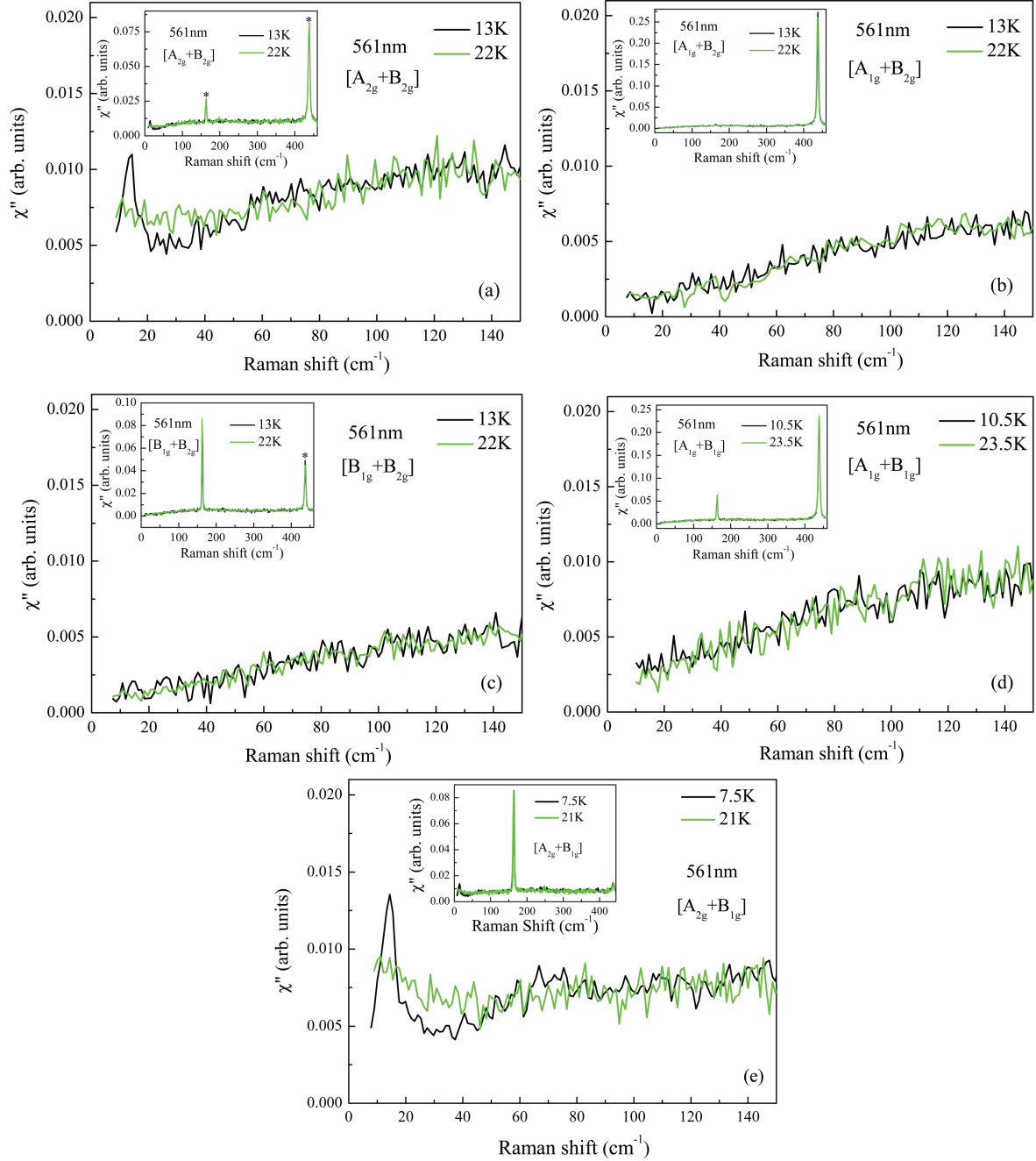


FIGURE 4.14 – Spectres Raman de URu_2Si_2 dans la phase HO (courbe en noir) et dans la phase PM (courbe en vert) dans les symétries $A_{2g}+B_{2g}$ (a), $A_{1g}+B_{2g}$ (b), $B_{1g}+B_{2g}$ (c), $A_{1g}+B_{1g}$ (d) et $A_{2g}+B_{1g}$ (e). Les inserts montrent les mêmes spectres Raman pour chaque symétrie avec une plage d'énergie plus large et une échelle d'intensité similaire. Le symbole * indique les fuites de certains modes de phonons.

4. ETUDE DU FERMION LOURD URU_2Si_2 PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

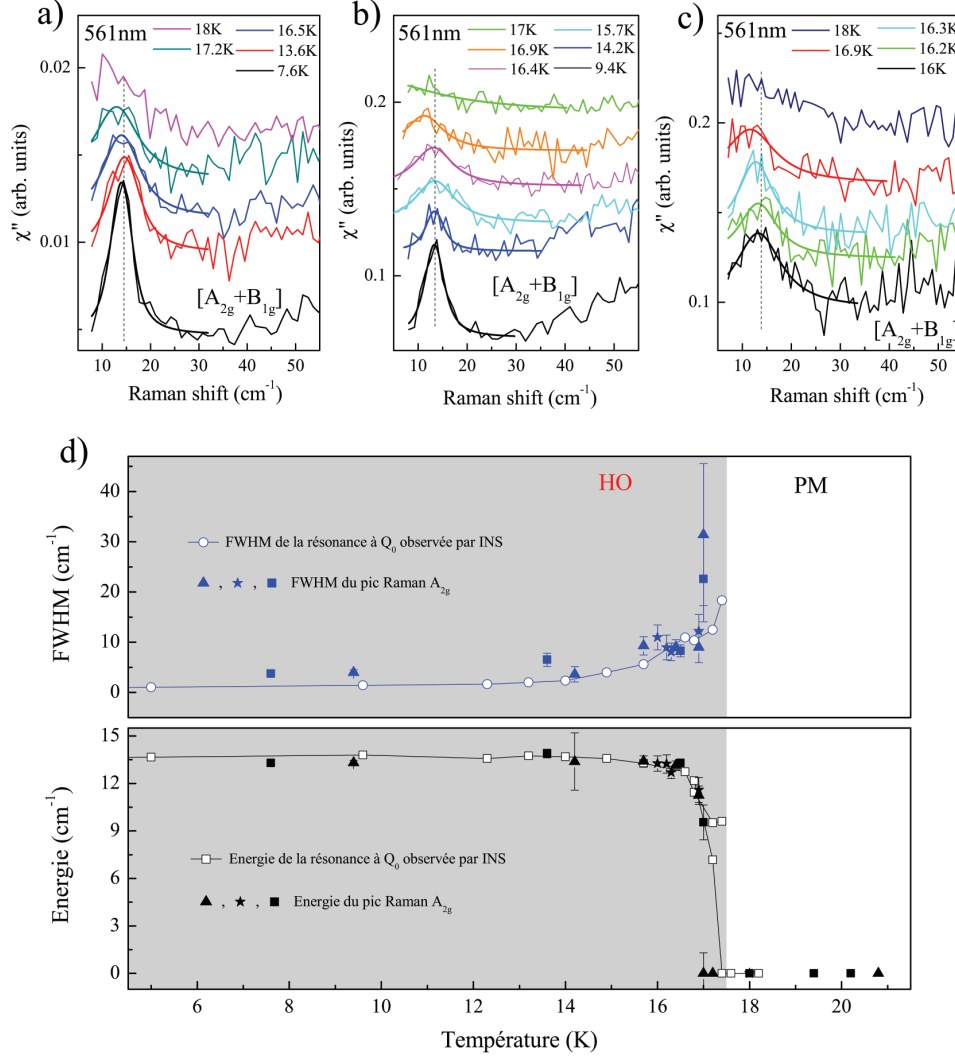


FIGURE 4.15 – Spectres Raman du pic A_{2g} pour différentes températures au dessus et en dessous de la transition vers l'ordre caché réalisés lors de plusieurs campagnes de mesures : a) dans le cryostat Absolute System avec une puissance laser de 5 mW, b) et c) dans le cryostat Oxford avec une puissance laser de 10 mW et 20 mW, respectivement. Les courbes en traits plein correspondent à des fits de Voigt pour lesquels nous fixons la largeur de la contribution Gaussienne par la résolution du spectromètre à 3 cm^{-1} . Les spectres ont été décalés pour plus de clarté. Toutes les températures sont corrigées de l'échauffement laser. d) Dépendance en température de l'énergie et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic Raman A_{2g} (symboles pleins) et de la résonance mesurée à $Q_0=(0,0,1)$ par diffusion inélastique de neutrons (INS) (symboles vides) [Bourdarot, 2010]. Les symboles pleins carrés, triangles et étoiles correspondent aux valeurs extraites respectivement des spectres a), b) et c). La zone grisée indique la plage de température de l'ordre caché.

l'approche de la température d'ordre caché T_0 , l'énergie du pic tombe rapidement à zéro et celui-ci s'élargit. Sur la Figure 4.15 b) sont aussi reportées l'énergie E_0 et la largeur à mi-hauteur de la résonance mesurée à $\mathbf{Q}_0=(0,0,1)$ par diffusion inélastique de neutrons (INS) (symboles vides) [Bourdarot, 2010, Villaume, 2008], principale signature de l'ordre caché. L'énergie et la largeur de ces deux excitations sont très similaires. Ceci suggère que la même excitation se couple aux deux sondes expérimentales, alors que les deux techniques mesurent des excitations avec différents vecteurs d'onde de transfert.

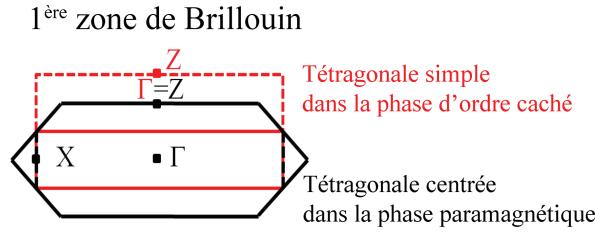


FIGURE 4.16 – Schéma de la première zone de Brillouin dans l'état paramagnétique et hypothétique dans l'état d'ordre caché.

Dans le cas de processus simples, la spectroscopie Raman est une sonde de centre de zone de Brillouin, à vecteur de diffusion \mathbf{Q} proche de zéro. L'excitation Raman A_{2g} dans l'ordre caché est donc sondée au point Γ . L'excitation neutron de la phase d'ordre caché est quant à elle, observée à $\mathbf{Q}_0=(0,0,1)$, c'est-à-dire au point Z . Par conséquent, si la même excitation se couple aux deux sondes expérimentales, cela implique un repliement de la zone de Brillouin le long de l'axe c dans la phase d'ordre caché tel que le point Γ devienne équivalent au point Z (Cf. FIG. 4.16). Le repliement le plus simple permettant cela est de passer d'une structure tétraonale centrée à tétraonale simple. La même conclusion a été faite à partir des mesures d'oscillation quantique sous pression [Hassinger, 2010]. En effet, les auteurs n'ont observé aucune modification importante de la surface de Fermi entre la phase d'ordre caché et la phase antiferromagnétique qui possède une structure tétraonale simple, ils concluent alors que la structure dans la phase d'ordre caché est aussi tétraonale simple. De même, les expériences de photoémission (ARPES) dans la phase d'ordre caché, ne décèlent pas de différence entre la structure électronique au point Γ et au point Z [Yoshida, 2010, Yoshida, 2013, Boariu, 2013]

Description du gap Raman en A_{2g}

La figure 4.17 montre que le gap à 55 cm^{-1} se ferme rapidement à proximité de la transition d'ordre caché. Une fois dans la phase d'ordre caché, la déplétion du gap reste constante même lorsqu'on abaisse la température alors que l'intensité du pic Raman augmente clairement lorsqu'on diminue la température (Cf. FIG. 4.17b)).

L'énergie du gap Raman observé dans la phase d'ordre caché à 55 cm^{-1} est en accord avec les mesures de conductivité optique [Bonn, 1988, Guo, 2012, Nagel, 2012, Hall, 2012].

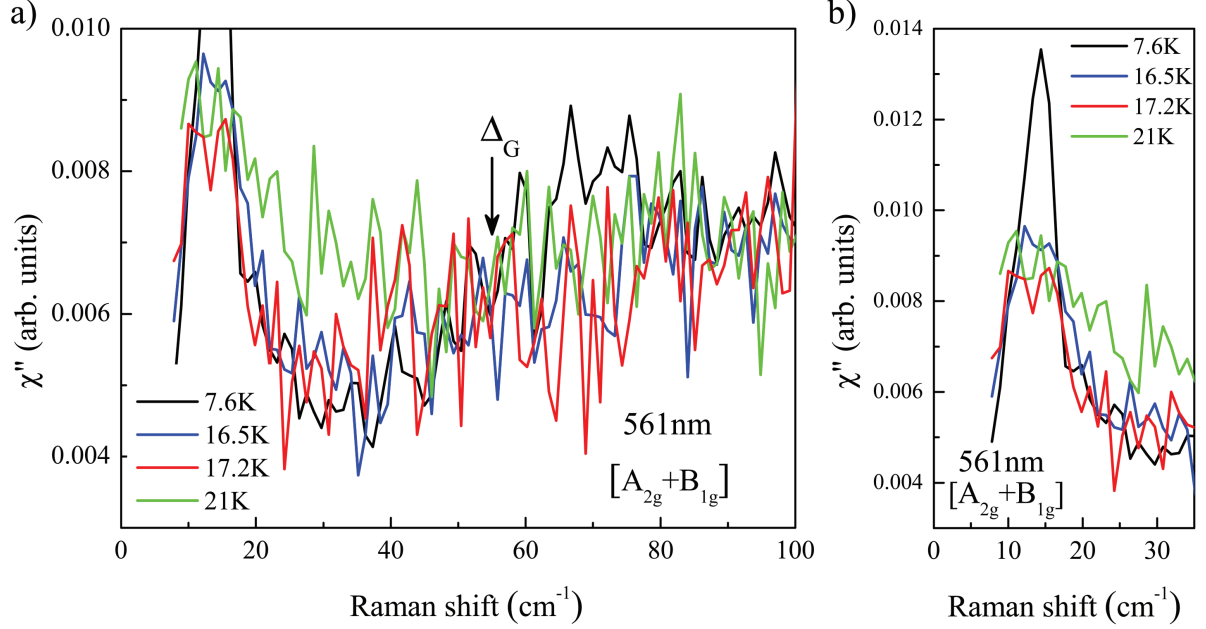


FIGURE 4.17 – a) Spectres Raman du gap d’ordre caché Δ_G dans la symétrie $A_{2g}+B_{1g}$ à différentes températures. La flèche noire indique l’énergie de fermeture du gap à 55 cm^{-1} . b) Spectres Raman du pic d’ordre caché dans la symétrie $A_{2g}+B_{1g}$ aux mêmes températures. Toutes les températures ont été corrigées de l’échauffement laser à $\pm 1\text{K}$.

Les énergies Δ_G des gaps extraits des mesures de résistivité ($\sim 56 \text{ cm}^{-1}$) [McElfresh, 1987] et de chaleur spécifique ($\sim 88 \text{ cm}^{-1}$) [Maple, 1986, Fisher, 1990] sont dans la même gamme d’énergie. De même, les expériences de microscopie à effet tunnel ont rapporté l’existence d’un gap dans la phase d’ordre caché à $\sim \pm 4 \text{ meV} \simeq 65 \text{ cm}^{-1}$ [Aynajian, 2010, Schmidt, 2010]. Nous pensons que le gap Raman provient de la perte d’excitation électron-trou au niveau de Fermi qui intervient au moment de la reconstruction de la surface de Fermi à la transition d’ordre caché. En conductivité otique, l’énergie du gap diminue lorsque la température augmente (cette variation est de $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ sur la plage de température de l’ordre caché) [Hall, 2012]. Nous n’observons pas ce comportement en température de l’énergie du gap (Cf. FIG. 4.17). Cette différence entre les deux mesures reste à expliquer.

Nous avons aussi envisagé la possibilité que ce gap Raman implique un processus double faisant intervenir l’excitation magnétique vue par diffusion de neutrons à $\pm \mathbf{Q}_1$. Cependant, nous avons écarté cette possibilité car le gap Raman disparaît à T_0 alors que l’excitation neutron à \mathbf{Q}_1 subsiste au dessus T_0 et jusqu’à 150 K [Bourdarot, 2014]. En outre, l’énergie de l’excitation neutron à \mathbf{Q}_1 varie fortement en température ($\sim 36 \text{ cm}^{-1}$ à 7 K, $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ à 17 K), ce que nous n’observons pas.

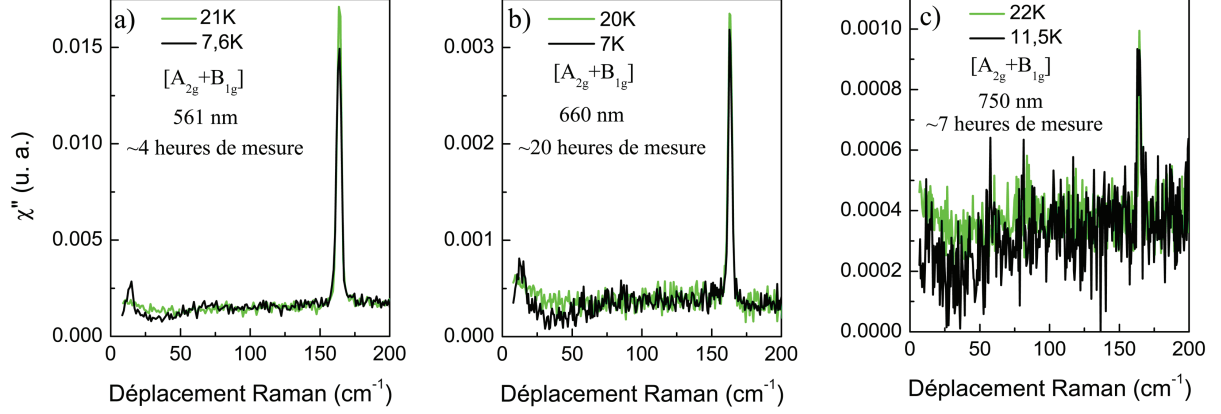


FIGURE 4.18 – Spectres Raman de URu_2Si_2 dans la phase d'ordre caché et la phase paramagnétique dans la symétrie $[A_{2g}+A_{1g}]$ à 561 nm a), 660 nm b), 750 nm c). Les données pour chaque longueur d'onde ont été normalisées à une puissance laser de 1 mW. Le temps d'acquisition a été reporté sur chaque graphique.

Influence de la longueur d'onde sur le signal Raman en A_{2g}

Nous avons étudié les deux nouvelles signatures Raman de l'ordre caché à différentes longueurs d'ondes laser incidentes (532 nm, 561 nm, 660 nm et 750 nm) afin de mettre en évidence un effet éventuel de résonance Raman. En effet, une étude similaire fait mention d'une résonance Raman à la longueur d'onde de 752,5 nm [Kung, 2015]. Déterminer quelle longueur d'onde donne le signal Raman le plus intense est important pour réduire le bruit de mesure et les temps d'acquisition. Les mesures à 750 nm ont été réalisées avec un laser titane-saphir accordable en longueur d'onde. Pour chaque longueur d'onde testée, nous avons utilisé des filtres Optigrate en réflexion afin de s'affranchir des raies parasites des lasers (Chapitre 2).

La Figure 4.18 montre la réponse Raman dans la symétrie $[A_{2g}+A_{1g}]$ dans la phase d'ordre caché et la phase paramagnétique à 561 nm (a), 660 nm (b), 750 nm (c) et la Figure 4.19 a) présente la réponse Raman dans la symétrie $[A_{2g}+A_{1g}]$ uniquement dans la phase d'ordre caché à 561 nm, 660 nm et 750 nm. On observe que l'intensité globale du signal à 561 nm est environ quatre fois plus intense qu'à 660 nm et 750 nm. Cette perte de signal est en partie due à la dépendance en longueur d'onde de la réponse du spectromètre. En effet, à cause des réseaux utilisés (1800 traits/mm), à 660 nm (respectivement, 750 nm), nous perdons environ 25% (respectivement, 32%) du signal par rapport à une mesure à 561 nm.

Sur la Figure 4.19, nous voyons que malgré un temps d'acquisition quatre fois plus long pour le spectre à 660 nm que pour celui à 561 nm, le spectre à 660 nm reste plus bruité que celui à 561 nm. Le spectre à 750 nm avec 7h d'acquisition possède un bruit similaire au spectre à 660 nm. Nous avons donc choisi de travailler essentiellement à une longueur de 561 nm. Mais nous aurions pu aussi travailler à 532 nm car comme le montre la Figure 4.20,

4. ETUDE DU FERMION LOURD URu_2Si_2 PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

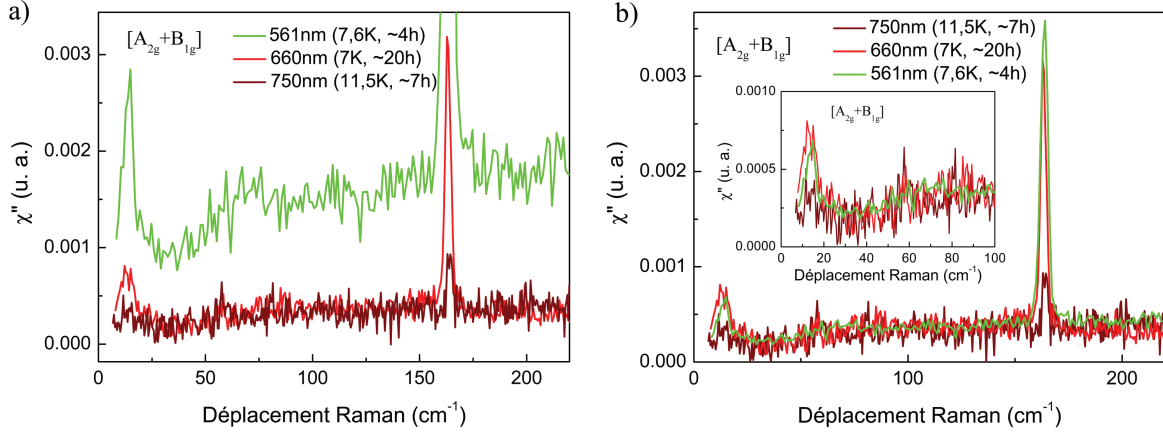


FIGURE 4.19 – a) Spectres Raman de URu_2Si_2 dans la phase d'ordre caché dans la symétrie $[A_{2g}+A_{1g}]$ à 561 nm, 660 nm et 750 nm. Les spectres sont normalisés à une puissance laser identique de 1 mW. b) Spectres Raman identiques à a) excepté la spectre à 561 nm qui a été normalisé afin que son continuum électronique coïncide avec celui des spectres à 660 nm et 750 nm. L'insert présente ces spectres à basses énergies.

l'intensité du pic A_{2g} à 532 nm est la même qu'à 561 nm. Par ailleurs, à 750 nm le pic A_{2g} a une intensité relative plus faible par rapport au fond électronique. Nous n'observons donc pas de phénomène de résonance Raman du pic A_{2g} contrairement à ce qui est reporté dans la Réf. [Kung, 2015].

Influence du champ magnétique sur le signal Raman en A_{2g}

Nous avons étudié l'influence du champ magnétique, appliqué à 30° par rapport à l'axe c , sur le pic et le gap Raman d'ordre caché jusqu'à 10 T. Cette étude a été réalisée à l'aide d'un cryostat He-4 Oxford (Cf. Chapitre 2). Dans le cryostat oxford un signal parasite s'ajoute souvent au continuum électronique de nos spectres. En soustrayant un spectre réalisé à 0T dans le cryostat Absolut System à un spectre réalisé à 0T dans le cryostat Oxford, nous avons estimé la contribution parasite du cryostat oxford. Cette contribution parasite a été soustraite de tous nos spectres réalisés dans le cryostats Oxford (Cf. FIG. 4.21).

La Figure 4.22 a) montre la réponse Raman dans la symétrie $[A_{2g}+A_{1g}]$ dans l'ordre caché et dans la phase paramagnétique à 0 T, 5 T et 10 T. Le gap d'ordre caché reste totalement ouvert jusqu'à 10T et ne semble pas présenter de dépendance en température particulière comme attendu d'après les mesures de résistivité sous champ magnétique [Mentink, 1996]. Le pic d'ordre caché, quant à lui, durcit sous champ magnétique, qualitativement, comme la résonance à Q_0 mesurée par diffusion inélastique de neutrons sous champ magnétique [Bourdarot, 2004] (Cf. FIG. 4.22 b)). Quantitativement, on note que même en exagérant l'orientation du champ magnétique à 45° de l'axe c (soit à 10T appliqué, $H_c=7T$), nous ne retrouvons pas les valeurs des mesures de diffusion de neutron. Quant à la largeur du pic

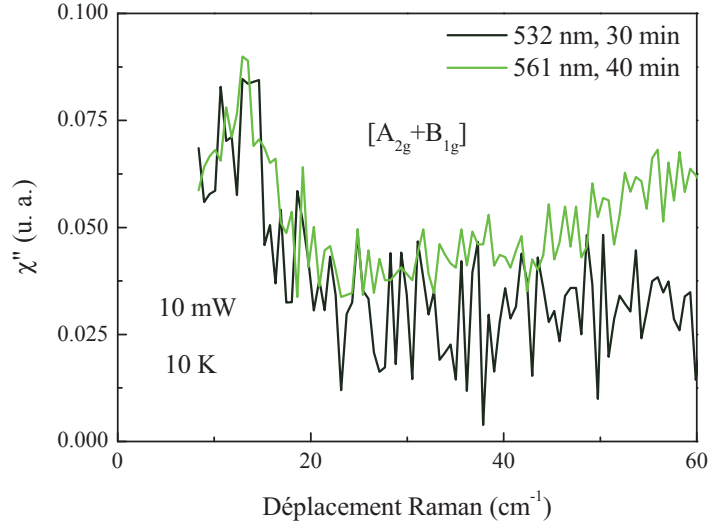


FIGURE 4.20 – Spectres Raman de URu_2Si_2 dans la phase d'ordre caché dans la symétrie [$A_{2g} + B_{1g}$] à 561 nm et 532 nm.

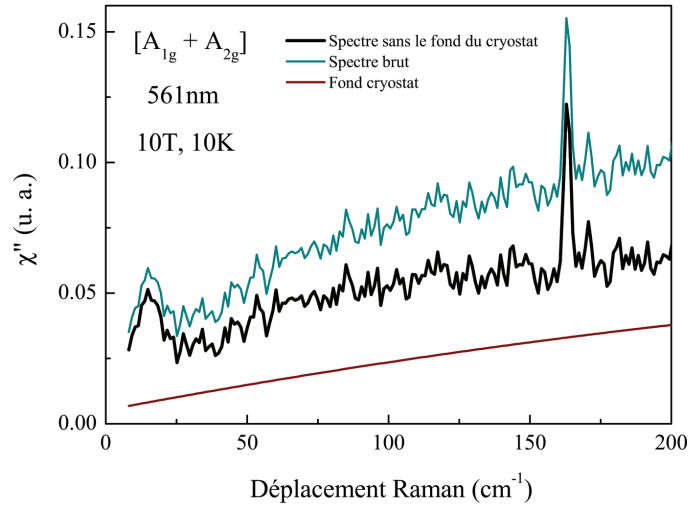


FIGURE 4.21 – Estimation du fond parasite provenant du cryostat Oxford.

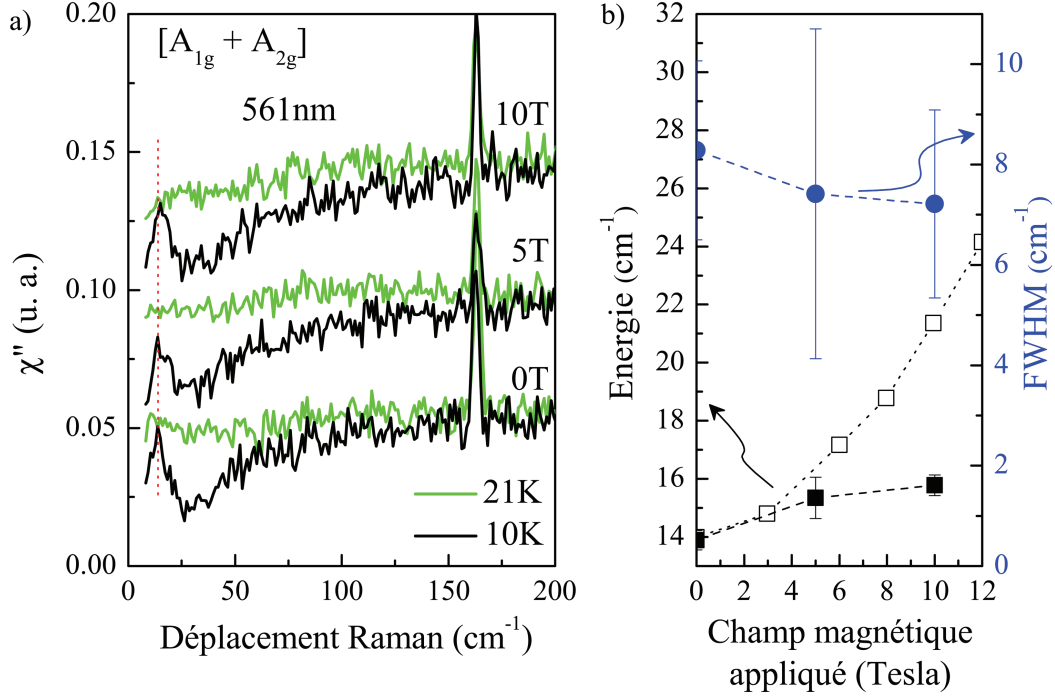


FIGURE 4.22 – a) Spectres Raman de URu_2Si_2 dans la symétrie $A_{2g}+A_{1g}$, dans la phase d'ordre caché (10 K) et dans la phase paramagnétique (21 K) à 0, 5 et 10 T. Pour plus de clarté, les données ont été décalées en abscisse. b) Energie (échelle de gauche) et largeur (échelle de droite) du pic Raman d'ordre caché en fonction du champ magnétique appliqué. Les carrés vides correspondent à l'énergie de l'excitation Q_0 mesurée sous champ par INS [Bourdarot, 2004].

A_{2g} , elle reste constante sous champ magnétique, elle est mesurée à $7 \text{ cm}^{-1} \pm 1.5 \text{ cm}^{-1}$. Nous n'observons pas de "splitting" (Cf. FIG. 4.22 b)).

4.3.3 Interprétation et discussion

Comparaison avec les résultats de Kung *et al.*

La référence [Kung, 2015] fait état à la fois d'un pic en A_{2g} et d'un pic en A_{1g} exactement à la même énergie (Cf. FIG. 4.23). Nous n'observons pas ce pic A_{1g} sur nos mesures. Kung *et al.* considèrent que le pic en A_{2g} correspond à une transition de champ cristallin entre les niveaux $\Gamma_2(A_{2g})$ et $\Gamma_1(A_{1g})$. Le pic en A_{1g} serait également une transition de champ cristallin qui apparaît dans la phase d'ordre caché due à un changement de symétrie locale. D'après les mesures de la Réf. [Kung, 2015], son intensité dans la symétrie $[A_{1g}+B_{2g}]$ est 3.7 fois plus petite que celle du pic A_{2g} dans la symétrie $[A_{2g}+B_{2g}]$. Sur la Figure 4.24, nous avons reporté nos mesures dans les mêmes symétries (mais avec une longueur d'onde incidente différente),

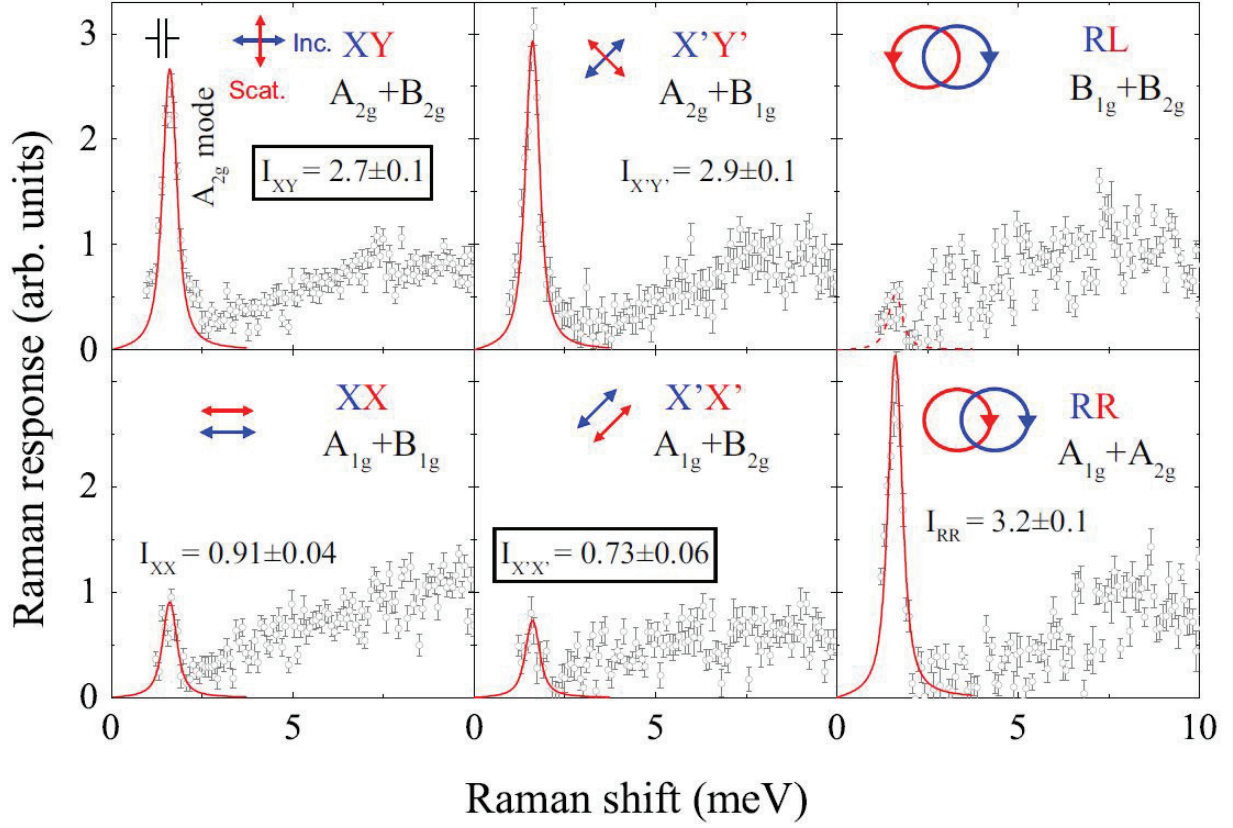


FIGURE 4.23 – Spectres Raman à basse température de URu_2Si_2 dans différentes symétries, extrait de la Réf. [Kung, 2015]

ainsi que la symétrie $[A_{2g}+B_{2g}]$ divisée par 3.7 afin de nous donner une estimation de la valeur de l'intensité du pic A_{1g} auquel on peut s'attendre dans la symétrie $[A_{1g}+B_{2g}]$. On peut voir que notre bruit de mesure est légèrement inférieur à l'intensité du pic A_{1g} attendu. Cependant, pour confirmer avec certitude la présence ou non de ce pic A_{1g} , il est souhaitable de mesurer à nouveau la symétrie $[A_{1g}+B_{2g}]$ pour diminuer d'avantage notre bruit de mesure.

Lien entre le pic et le gap en A_{2g}

Le lien le plus important entre le pic et le gap est le fait qu'ils appartiennent à la même symétrie. Pour aller plus loin, nous avons évalué les poids spectraux du pic, du gap et le poids spectral total en intégrant la susceptibilité Raman $\chi''(\omega)$ (Cf. inserts FIG. 4.25). Les différents poids spectraux obtenus sont présentés Figure 4.25 (a) et (b). Le poids spectral du pic Raman A_{2g} décroît lorsque la température augmente. Sur la Figure 4.25 (a), nous avons aussi reporté l'intégrale de l'excitation magnétique mesurée à \mathbf{Q}_0 par diffusion neutronique inélastique. On constate que l'évolution en température de leurs poids spectraux est similaire. En raison de la difficulté rencontrée pour ajuster notre dépendance en température avec celle

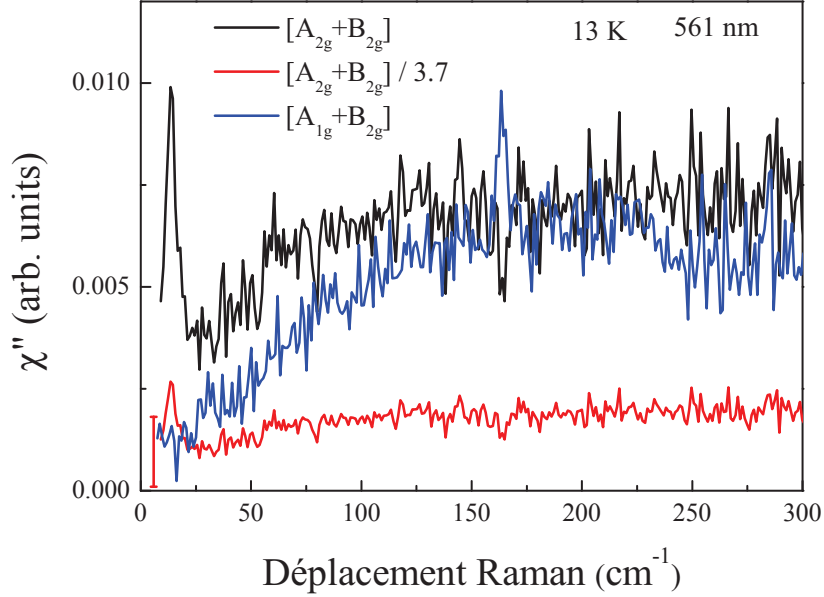


FIGURE 4.24 – Spectres Raman mesurés dans les symétries $[A_{2g}+B_{2g}]$ et $[A_{1g}+B_{2g}]$. Le spectre $[A_{2g}+B_{2g}]$ est aussi représenté avec son intensité divisée par 3.7 (Cf. texte). Ce spectre nous donne une référence sur l'intensité que devrait avoir le pic A_{1g} vu par Kung *et al.* [Kung, 2015].

des neutrons, nous ne sommes pas en mesure de donner une comparaison plus quantitative. La Figure 4.25(b) montre que le poids spectral total n'est pas conservé dans l'ordre caché. En effet, le poids spectral du gap s'ouvre brusquement à T_0 et reste pratiquement constant en dessous de ~ 16 K alors que l'intensité du pic chute fortement entre 8 K et 14 K. Il ne semble donc pas y avoir de transfert de poids spectral direct total entre le gap et le pic A_{2g} . Le poids spectral total n'est pas conservé non plus entre la phase d'ordre caché et la phase paramagnétique. Rappelons toutefois qu'il n'existe pas de règle de somme en Raman, le poids spectral émanant de l'ouverture d'un gap n'est pas nécessairement conservé comme c'est le cas en conductivité optique.

Lien entre le signal quasi-élastique dans la phase PM et le signal dans la phase HO

Initialement, le signal quasi-élastique A_{2g} à haute température a été attribué par Cooper *et al.* à des fluctuations de spin [Cooper, 1986, Cooper, 1988]. Une interprétation alternative, comme donnée pour UPt₃ [Cooper, 1988], du signal quasi-élastique A_{2g} à haute température est de considérer que celui-ci provient de transitions de champ cristallin entre des niveaux partiellement délocalisés. Théoriquement dans un modèle totalement localisé, il est possible

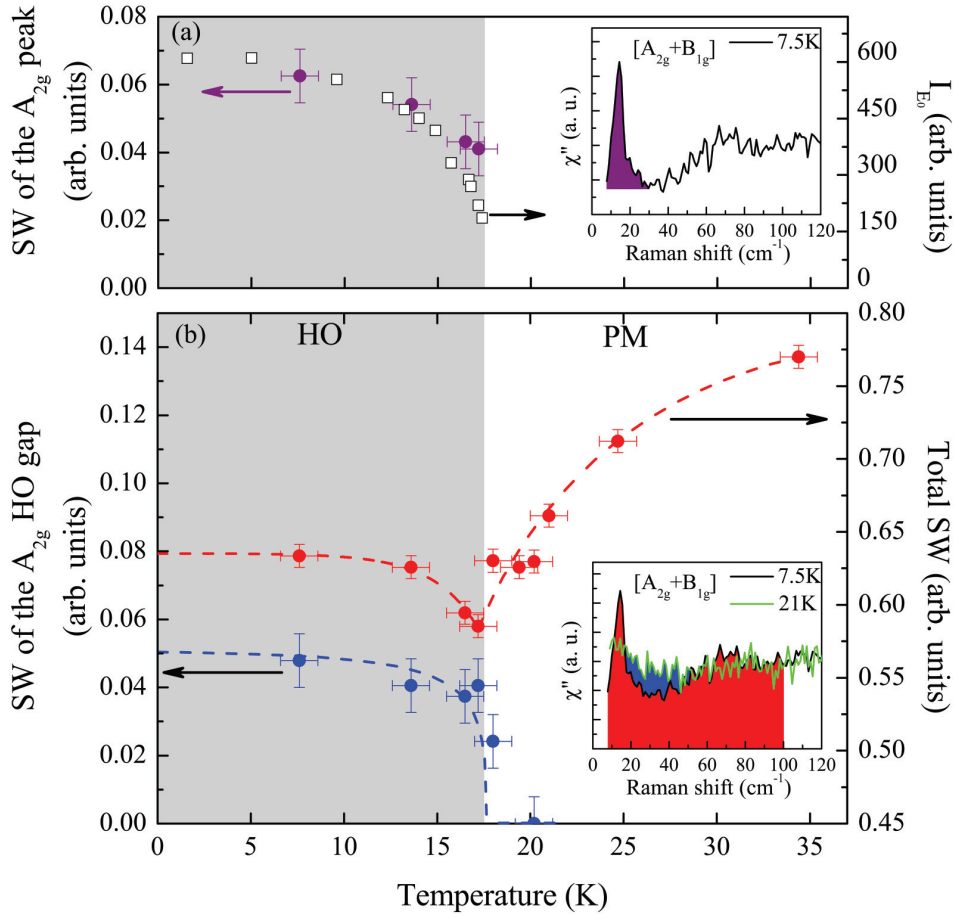


FIGURE 4.25 – (a) Poids spectral du pic Raman A_{2g} et intégrale de la partie imaginaire la susceptibilité dynamique de spin neutronique à \mathbf{Q}_0 , I_{E_0} [Bourdarot, 2010] en fonction de la température. Insert : Illustration de l'intégration du poids spectral du pic Raman A_{2g} . (b) Poids spectral du gap d'ordre caché juste au dessus du pic d'ordre caché et poids spectral total dans la symétrie A_{2g} . Insert : Illustration de l'intégration des différents poids spectraux dans la symétrie A_{2g} .

4. ETUDE DU FERMION LOURD URU₂SI₂ PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

de sonder en Raman des excitations de champ cristallin des atomes d'uranium dans la symétrie A_{2g} (Cf. section 4.3.5).

Par ailleurs, grâce à la relation de Kramers-Kronig, nous avons extrait la susceptibilité Raman statique A_{2g} , notée $\chi_0^{A_{2g}}$, calculée comme $\int \chi''_{A_{2g}}(\omega)/\omega d\omega$ [Gallais, 2013] avec une plage d'intégration allant de 8 à ~ 125 cm^{-1} (Cf. 4.26 a)), énergie au dessus de laquelle tous les spectres Raman se superposent quelle que soit la température. Comme le montre la Figure 4.26 b), la susceptibilité statique A_{2g} présente un comportement en température très similaire à la susceptibilité magnétique DC le long de l'axe c [Palstra, 1986b]. Ceci suggère un lien entre les degrés de liberté de la réponse Raman dans la symétrie A_{2g} et la susceptibilité magnétique DC. Comme l'évolution en température de la susceptibilité DC est basée sur le schéma de champ cristallin des atomes d'uranium [Santini, 1994], interpréter le signal A_{2g} à haute température comme venant d'excitations de champ cristallin localisées mais très élargies est une piste sérieuse.

D'autres hypothèses sont possibles, notamment dans une approche purement itinérante, une réponse de type Drude (excitation électron-trou) pourrait aussi expliquer le signal A_{2g} à haute température. La difficulté est d'expliquer l'origine de cette symétrie si particulière A_{2g} . La nature même des quasi-particules avec un fort couplage spin-orbite comme décrit dans [Oppeneer, 2011] est sûrement une clé pour l'expliquer .

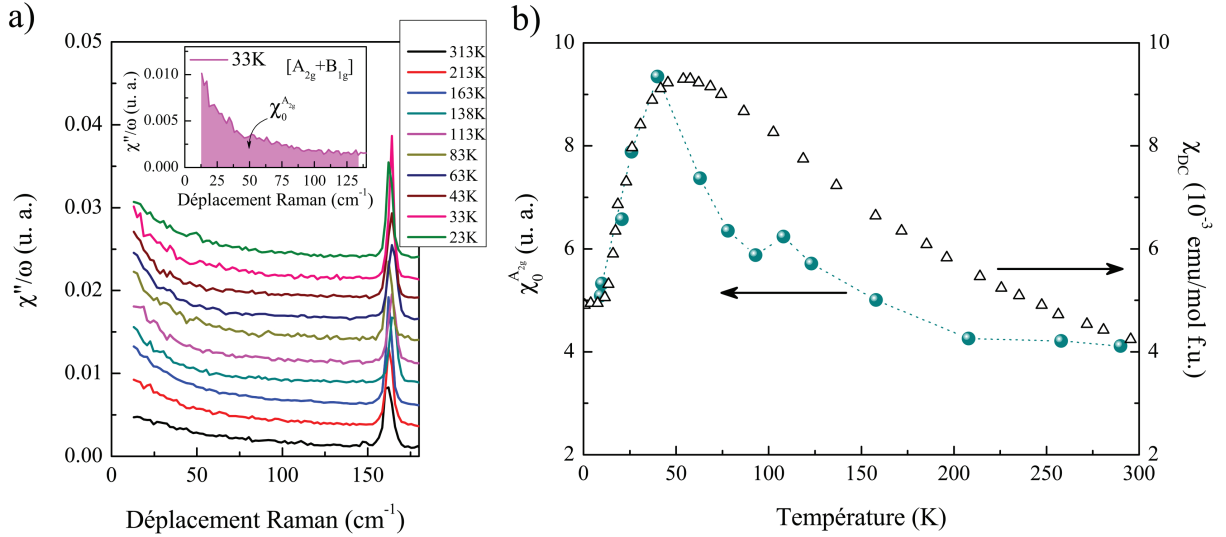


FIGURE 4.26 – a) Spectres Raman divisés par ω à différentes températures dans la symétrie $[A_{2g}+B_{1g}]$. L'insert montre un exemple à 33K de l'intégrale nous permettant d'extraire la susceptibilité Raman statique A_{2g} b) Susceptibilité Raman statique A_{2g} en fonction de la température (échelle de gauche) et susceptibilité magnétique DC [Palstra, 1986b] (échelle de droite). La ligne pointillée est un guide pour les yeux.

Scénario global : Excitations de champ cristallin

Nous observons trois signaux dans la symétrie A_{2g} , une excitation étroite et un gap dans l'ordre caché et une excitation quasi-élastique dans la phase paramagnétique (Cf. FIG. 4.27 a)). Un scénario global simple pour relier le signal quasi-élastique à haute température et l'excitation étroite dans l'ordre caché est de considérer que ces deux excitations sont des excitations de champ cristallin. Ce scénario rappelle les résultats obtenus à travers la transition métal-isolant dans la skuttérodite $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$, à savoir un changement des excitations de champ cristallin avec la température (Cf. Chapitre 3). Dans notre scénario, à haute température, l'excitation de champ cristallin est très amortie et quasi-élastique. A la transition d'ordre caché, l'ouverture du gap électronique en A_{2g} réduit les canaux de diffusion de l'excitation de champ cristallin, celle-ci acquiert une durée de vie plus longue et donc s'affine. De la même manière, l'excitation devient inélastique à cause de la perte d'hybridation avec le continuum électronique (Cf. FIG. 4.27 b)). Dans cette description, le caractère dual de la transition d'ordre caché émerge naturellement. En effet, l'ouverture du gap Δ_G observé dans le continuum Raman électrique est directement lié à la nature itinérante des électrons $5f$ alors que l'excitation étroite de champ cristallin met en évidence leur caractère localisé. Dans ce scénario, la symétrie A_{2g} du gap reste à expliquer.

Autre interprétation

De façon générale, quelle que soit l'origine exacte du pic Raman d'ordre caché, il est important de noter que la présence du gap aidera n'importe quelle excitation à l'intérieur à acquérir une durée de vie plus longue et donc à devenir plus étroite. Il s'avère que des boucles locales de courant peuvent donner lieu à des excitations dans la symétrie particulière A_{2g} . En effet, un signal Raman A_{2g} non nul a pu être observé dans certains cuprates isolants [Liu, 1993] et a été expliqué par des mouvements orbitaux de charges [Khveshchenko, 1994]. Cette hypothèse a été évoquée récemment dans le cas d' URu_2Si_2 [Mydosh, 2014, Oppeneer, 2011].

Des excitations de spin, partant du modèle de liquide de spin modulé [Pépin, 2011], pourraient aussi avoir cette symétrie si particulière.

Enfin, notons que dans une image itinérante, rendre compte d'excitations électron-trou de symétrie A_{2g} , aussi bien à haute température que dans l'ordre caché, nécessite d'aller au-delà de l'approximation de la masse effective [Devereaux, 2007] (Cf. Chapitre 1) et de prendre en compte les contributions résonantes dans le calcul des vertex Raman [Shvaika, 2005].

4.3.4 Symétrie A_{2g}

Nous observons deux nouvelles signatures Raman de l'ordre caché : un gap et un pic étroit, et ce, uniquement dans la symétrie A_{2g} . Cette symétrie est habituellement associée à des excitations qui brisent l'inversion par renversement du temps et/ou la symétrie chirale [Khveshchenko, 1994, Liu, 1993, Yoon, 2000, Sulewski, 1991]. Bien que de nombreux composés appartiennent au groupe ponctuel D_{4h} (Fermions lourds, Cuprates, Pnictides, ...), très peu

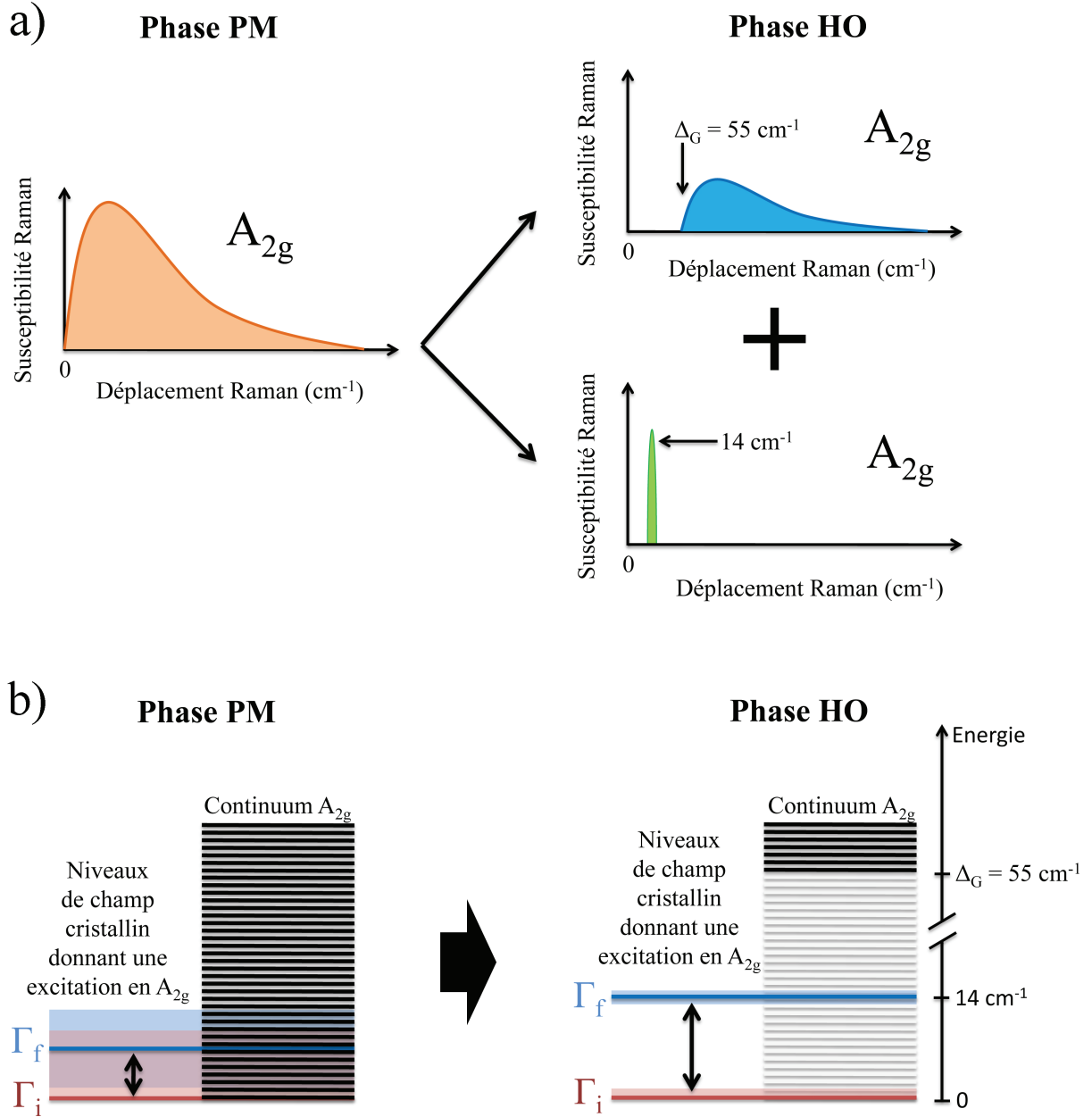


FIGURE 4.27 – a) Schémas des réponses Raman observées dans les phases paramagnétique et d'ordre caché. b) Schémas des deux premiers niveaux de champ cristallin pouvant donner une excitation Raman en A_{2g} . Ces niveaux sont couplés au continuum électronique A_{2g} à l'intérieur duquel s'ouvre un gap dans la phase d'ordre caché.

ORDRES CACHÉS ET MAGNÉTISME ÉTUDIÉS PAR SPECTROSCOPIE RAMAN EN
CONDITIONS EXTRÊMES

d'entre eux montrent une réponse Raman significative dans la symétrie A_{2g} [Devereaux, 2007]. Dans cette section, nous allons rappeler les spécificités de cette symétrie A_{2g} .

La table 4.2 regroupe toutes les représentations irréductibles du groupe ponctuel $D_{4h}(4/mmm)$ avec les symétries élémentaires associées³ :

E : identité

C_4 : rotation de 90° par rapport à l'axe [001]

C_2 : rotation de 180° par rapport à l'axe [001]

C'_2 : rotations de 180° par rapport aux axes [100] et [010]

C''_2 : rotations de 180° par rapport aux axes [110] et [1-10]

I : centre d'inversion

S_4 : rotation de 90° par rapport à l'axe [001] plus réflexion par rapport au plan xy (110)

σ_h : réflexion par rapport au plan xy (110)

σ_v : réflexions par rapport aux plans xz (101) et yz (011)

σ_d : réflexions par rapport aux plans perpendiculaires aux axes [110] et [1-10]

TABLE 4.2 – Table du groupe ponctuel D_{4h}

$D_{4h}(4/mmm)$	E	2 C_4	C_2	2 C'_2	2 C''_2	I	2 S_4	σ_h	2 σ_v	2 σ_d	Fonctions
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	$R_z, xy(x^2 - y^2)$
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	$(R_x, R_y), (xz, yz)$
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)

3. Lorsqu'une représentation irréductible respecte l'une de ces symétries élémentaires, l'indication "1" est mentionnée dans la case correspondante. A l'inverse, l'indication "-1" est mentionnée lorsqu'une symétrie élémentaire est brisée. Une représentation irréductible qui respecte la symétrie C_4 sera notée "A" et si cela n'est pas le cas elle sera notée "B". Les représentations irréductibles doublement dégénérées sont notées "E". Dans ce cas "2" indique un respect de la symétrie alors que "0" et "-2" indiquent une brisure de symétrie. Les indices "g" (gerade) et "u" (ungerade) indiquent respectivement le fait que la représentation irréductible respecte ou non le centre d'inversion. En spectroscopie Raman, seules les représentations irréductibles d'indice "g" sont observables.

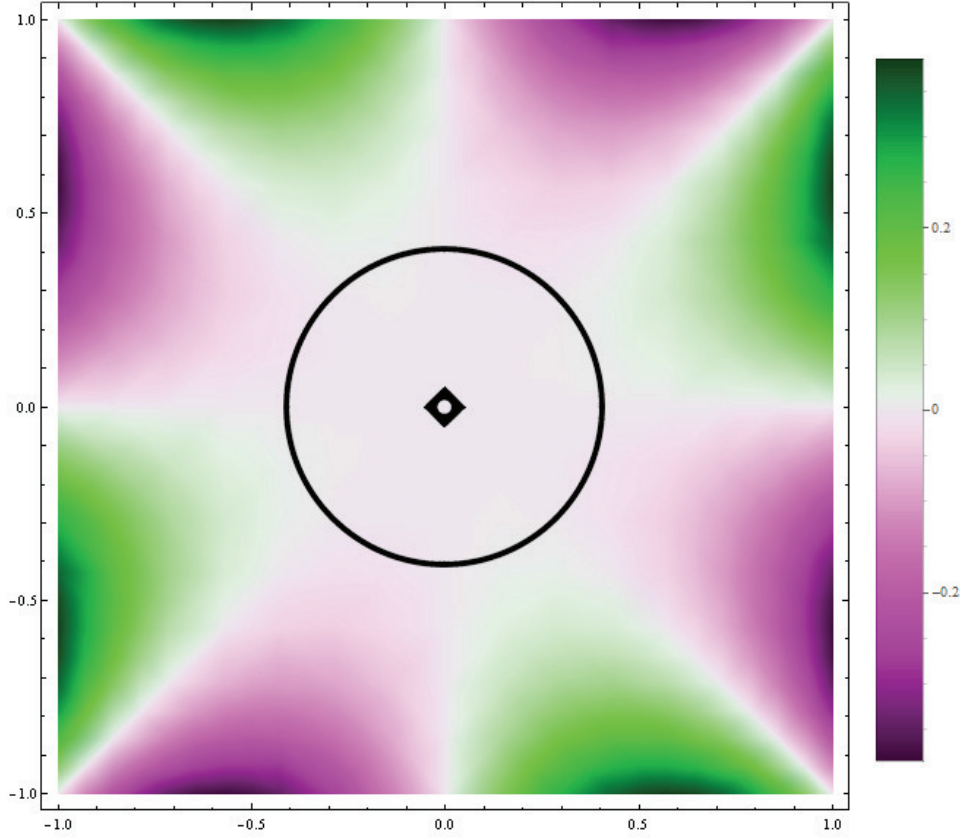


FIGURE 4.28 – Représentation de la fonction $\text{Re}(ixy(x^2 - y^2))$. Au centre : Projection stéréographique des symétries élémentaires de la symétrie A_{2g} (équivalentes à celles du groupe ponctuel C_{4h} , sous-groupe du groupe ponctuel D_{4h}).

Dans la dernière colonne de la table 4.2 sont indiquées les fonctions qui se transforment comme la représentation irréductible. Ces fonctions sont définies par les coordonnées d'un vecteur polaire (x, y, z) ou bien par les coordonnées d'un pseudo-vecteur (R_x, R_y, R_z).

Revenons au cas particulier de la symétrie A_{2g} dans laquelle nous observons deux nouvelles signatures Raman de l'ordre caché. Cette symétrie A_{2g} se transforme comme la fonction $ixy(x^2 - y^2)$ (Cf. Figure 4.28) or R_z (Cf. ligne verte de la Table 4.2). La projection stéréographique des symétries élémentaires de la symétrie A_{2g} est représentée Figure 4.28. Les symétries élémentaires de A_{2g} sont équivalentes à celles du groupe ponctuel C_{4h} , sous-groupe du groupe ponctuel D_{4h} . Par conséquent, la symétrie A_{2g} conserve la symétrie d'axe 4 C_4 et son centre d'inversion I , en revanche, elle perd la symétrie d'axe 2 C'_2 (axes x et y), C''_2 (axe $[110]$) et les réflexions σ_v (plans xz et yz) et σ_d (plans $\perp(110)$ et $\perp(1\bar{1}0)$).

4.3.5 Excitations de champ cristallin dans URu_2Si_2

Jusqu'à ce jour aucune observation directe d'excitation de champ cristallin dans le composé URu_2Si_2 n'a été confirmée. Nous envisageons la possibilité que le signal particulier obtenu par spectroscopie Raman dans la symétrie A_{2g} à haute température et dans l'ordre caché puisse provenir d'excitations de champ cristallin localisées des électrons $5f$ de l'uranium. Dans cette partie, nous allons donner les transitions de champ cristallin sondables par spectroscopie Raman dans la symétrie A_{2g} . Nous tiendrons compte de tous les groupes d'espaces proposés par Harima [Harima, 2010] pour la phase d'ordre caché. Dans un second temps, nous présenterons une large excitation observée à haute énergie dans la symétrie E_g qui semble elle aussi pouvoir être une excitation de champ cristallin.

Excitations de champ cristallin dans URu_2Si_2 pour les phases d'ordre caché et paramagnétique, dans la symétrie A_{2g}

Nous avons mentionné précédemment que le groupe d'espace du composé URu_2Si_2 à haute température était $I4/mmm$ (n°139). Cependant, en raison de la perte de la translation $(1/2, 1/2, 1/2)$ observée à la transition d'ordre caché (Cf. partie précédente), Harima *et al.* ont proposé que le groupe d'espace du composé URu_2Si_2 change à la transition d'ordre caché vers un nouveau groupe d'espace parmi les n°126, n°138, n°134 et n°136 [Harima, 2010]. Ces quatre groupe d'espace ont la particularité de perdre la translation $(1/2, 1/2, 1/2)$ par rapport au groupe d'espace n°139 sans pour autant induire de déplacement, ni distorsion atomique. En effet, ces quatre groupe d'espace conservent la symétrie ponctuelle D_{4h} , seules les positions de Wickoff des atomes dans la maille changent. Les règles de sélection Raman pour les excitations collectives comme par exemple les phonons restent ainsi inchangées. Les groupes ponctuels locaux des atomes d'uranium dans les groupe d'espace n°139, n°126, n°128, n°134 et n°136 sont respectivement D_{4h} , D_4 , C_{4h} , D_{2d} et D_{2h} . Pour les groupes d'espace n°126 et n°134, les représentations irréductibles correspondent à celles du groupe d'espace n°139. Les matrices des représentations irréductibles pour chacun de ces groupes sont donc identiques. Par conséquent, les règles de sélections Raman sont identiques à celles de groupe n°139 (Cf. Annexe A.1) y compris pour les excitations de champ cristallin. Cependant, pour les groupes d'espace n°128 et n°136 les représentations irréductibles ne sont pas les mêmes que celles du groupe d'espace n°139. Les représentations irréductibles A_{1g} et A_{2g} du groupe n°139 correspondent à la représentation A_g dans 128, B_{1g} et B_{2g} correspondent à B_g . Les représentations irréductibles A_{2g} et B_{2g} du groupe n°139 correspondent à la représentation B_{1g} dans 128, A_{1g} et B_{1g} correspondent à A_g . Toutes les correspondances entre les représentations irréductibles sont données en Annexe A.4.

Les règles de sélection Raman pour des excitations de champ cristallin localisées sur le site de l'uranium sont donc différentes. Ces nouvelles règles de sélections sont présentées Table 4.3 pour quatre configurations de mesure différentes.

Prenons un exemple, dans la configuration $\mathbf{c}(\mathbf{b}, \mathbf{a})\bar{\mathbf{c}}$ pour le groupe n°139 nous mesurons en A_{2g} le pic d'ordre caché, ce qui correspond dans la même configuration à mesurer ce pic en A_g dans le groupe n°128 et en B_{1g} dans le groupe n°136. On voit que A_g pour le groupe

4. ETUDE DU FERMION LOURD URU₂SI₂ PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

Configurations	Groupe d'espace n°139	Groupe d'espace n°128	Groupe d'espace n°136
$\mathbf{c}(\mathbf{a}, \mathbf{a})\bar{\mathbf{c}}$	$a^2[A_{1g}] + c^2[B_{1g}]$	$a^2[A_g] + e^2[B_g]$	$b^2[A_g]$
$\mathbf{c}(\mathbf{b}, \mathbf{a})\bar{\mathbf{c}}$	$f^2[A_{2g}] + d^2[B_{2g}]$	$c^2[A_g] + e^2[B_g]$	$e^2[B_{1g}]$
$\mathbf{c}(\mathbf{L}, \mathbf{R})\bar{\mathbf{c}}$	$c^2[B_{1g}] + d^2[B_{2g}]$	$\sqrt{d^2 + e^2} [B_g]$	$(\frac{a-b}{2})^2[A_g] + (\frac{d+e}{2})^2[B_{1g}]$
$\mathbf{c}(\bar{\mathbf{a}}\mathbf{b}, \mathbf{a}\mathbf{b})\bar{\mathbf{c}}$	$f^2[A_{2g}] + c^2[B_{1g}]$	$c^2[A_g] + d^2[B_g]$	$(\frac{b-a}{2})^2[A_g] + (\frac{d-e}{2})^2[B_{1g}]$

TABLE 4.3 – Règles de sélection Raman pour différentes configurations dans chaque groupe d'espace décrits en annexe.

n°128 est aussi visible dans la configuration $\mathbf{c}(\mathbf{a}, \mathbf{a})\bar{\mathbf{c}}$, ce qui correspond à avoir une excitation en A_{1g} dans le groupe n°139. Ceci permet à Kung *et al.* [Kung, 2015] d'expliquer le pic qu'ils voient aussi en A_{1g} , pour eux la phase d'ordre caché est donc associée au groupe d'espace n°128. Par un raisonnement similaire si l'ordre caché est plutôt associé au groupe n°136, on s'attend à observer un pic en B_{2g} dans la configuration $\mathbf{c}(\mathbf{L}, \mathbf{R})\bar{\mathbf{c}}$.

D'après nos mesures, nous n'observons pas, ni en B_{2g} , ni en A_{1g} de signal associé à celui détecté en A_{2g} . Néanmoins, nous resterons prudents en continuant à considérer ces deux groupes, sachant qu'en diminuant notre bruit de mesure, il n'est pas impossible d'observer une faible excitation en B_{2g} ou en A_{1g} associée à celle que l'on observe en A_{2g} .

La Table 4.4 présente les transitions de champ cristallin donnant lieu à des excitations en A_{2g} pour chacun des groupes proposés par Harima.

Possible excitation de champ cristallin à haute énergie dans la symétrie E_g

Dans la symétrie E_g , nous observons dès 300K une large excitation (FWHM = ~ 400 cm⁻¹) à ~ 760 cm⁻¹ (Cf. FIG. 4.29a). Comme le montre la figure 4.29 c), cette large excitation n'est observée que dans la symétrie E_g . Cette excitation se situe juste au dessus de l'énergie de fermeture du gap Kondo (~ 700 cm⁻¹) (Cf. section Kondo), pour autant elle ne semble pas liée à celui-ci. En effet, en dessous de 100 K lorsque le gap s'ouvre le poids spectral de cette excitation de haute énergie n'est pas affectée. Par ailleurs, cette excitation apparaît trop large pour provenir de processus phononiques doubles comme ceux observés dans la même gamme d'énergie dans la symétrie A_{1g} (Cf. FIG. 4.29 c) et section 4.4 des phonons dans URu₂Si₂. Cette excitation peut être attribuée à une excitation de champ cristallin des électrons 5*f* localisés de l'uranium. Comme le montre la figure 4.29 b), cette excitation durcit et s'affine lorsqu'on diminue la température. Son énergie passe de ~ 760 cm⁻¹ à 300K à ~ 800 cm⁻¹ à 15K et sa largeur d'environ ~ 400 cm⁻¹ à ~ 190 cm⁻¹.

ORDRES CACHÉS ET MAGNÉTISME ÉTUDIÉS PAR SPECTROSCOPIE RAMAN EN
CONDITIONS EXTRÊMES

Space group	n°139 (D_{4h})	n°126 (D_{4h})	n°128 (D_{4h})	n°134 (D_{4h})	n°136 (D_{4h})
Local Point group of U	D_{4h}	D_4	C_{4h}	D_{2d}	D_{2h}
Possible A_{2g} CEF transitions	$\Gamma_1^+ \rightleftharpoons \Gamma_2^+$	$\Gamma_1 \rightleftharpoons \Gamma_2$	$\Gamma_1^+ \rightleftharpoons \Gamma_1^+$	$\Gamma_1 \rightleftharpoons \Gamma_2$	$\Gamma_1^+ \rightleftharpoons \Gamma_3^+$
	$\Gamma_3^+ \rightleftharpoons \Gamma_4^+$	$\Gamma_3 \rightleftharpoons \Gamma_4$	$\Gamma_2^+ \rightleftharpoons \Gamma_2^+$	$\Gamma_3 \rightleftharpoons \Gamma_4$	
	$\Gamma_5^+ \rightleftharpoons \Gamma_5^+$	$\Gamma_5 \rightleftharpoons \Gamma_5$	$\Gamma_3^+ \rightleftharpoons \Gamma_4^+$	$\Gamma_5 \rightleftharpoons \Gamma_5$	$\Gamma_2^+ \rightleftharpoons \Gamma_4^+$
	$\Gamma_6^+ \rightleftharpoons \Gamma_6^+$	$\Gamma_6 \rightleftharpoons \Gamma_6$	$\Gamma_5^+ \rightleftharpoons \Gamma_6^+$	$\Gamma_6 \rightleftharpoons \Gamma_6$	$\Gamma_5^+ \rightleftharpoons \Gamma_5^+$
	$\Gamma_7^+ \rightleftharpoons \Gamma_7^+$	$\Gamma_7 \rightleftharpoons \Gamma_7$	$\Gamma_7^+ \rightleftharpoons \Gamma_8^+$	$\Gamma_7 \rightleftharpoons \Gamma_7$	

TABLE 4.4 – Liste des transitions de champ cristallin localisées sur les sites d’uranium actives en Raman dans la symétrie A_{2g} pour chaque groupes d’espaces décrits en annexe. Certaines de ces excitations sont aussi actives dans d’autres symétries (Cf. tables de multiplications en annexe ou dans la ref. [Koster, 1963]).

L’énergie et la largeur de cette excitation ont été extraites d’un fit Lorentzien (Cf. FIG. 4.29 b). Cependant, la proximité du gap Kondo rend impossible un ajustement précis de nos données en fonction de la température.

Une excitation de champ cristallin similaire a été extraite de façon indirecte d’une mesure de diffusion neutronique par Park *et al.* [Park, 2002]. Les auteurs obtiennent trois excitations de champ cristallin dont une à $798 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$ avec une largeur de $290 \pm 16 \text{ cm}^{-1}$ à 22K qu’ils assignent à une transition $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_4$. Bien que les caractéristiques de l’excitation que l’on observe soient en accord avec les leurs, une transition $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_4$ n’est pas active dans la symétrie E_g en Raman. En effet, les transitions actives en Raman dans la symétrie E_g pour le groupe d’espace n°139 sont toutes les transitions $\Gamma_5^+ \rightleftharpoons \Gamma_1^+, \Gamma_2^+, \Gamma_3^+, \Gamma_4^+$. Ces transitions de champ cristallin proposées pour expliquer cette excitation Raman de haute énergie sont tout à fait compatibles avec celles proposées pour l’excitation étroite observée en A_{2g} .

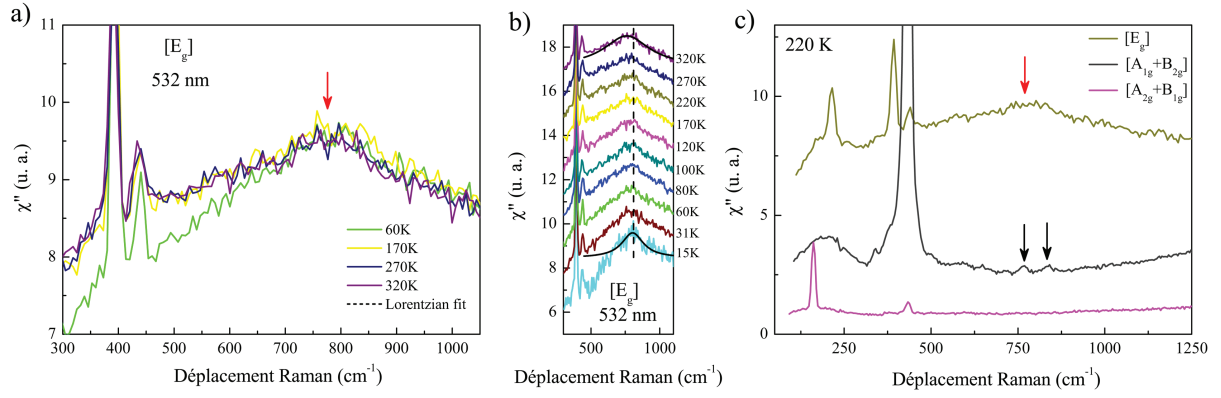


FIGURE 4.29 – a) Spectres Raman à haute énergie dans la symétrie E_g à différentes températures. La flèche rouge indique une large excitation possiblement due à une transition de champ cristallin. b) Dépendance en température de cette excitation. Les deux courbes noires à 300K et 15K sont des fits Lorentziens. Pour plus de clarté les spectres ont été décalés en ordonnée. b) Spectres Raman à haute énergie dans les symétries E_g , $[A_{1g}+B_{2g}]$ et $[A_{2g}+B_{1g}]$ à 200K. La flèche rouge indique la large excitation dans la symétrie E_g présentée en a) et les flèches noires les pointent les doubles phonons observés dans la symétrie A_{1g} . Toutes les températures pour a), b) et c) ont été corrigées de l'échauffement laser à $\pm 1\text{K}$.

4.3.6 Raman de l'ordre caché dans URu_2Si_2 : Conclusion et perspectives

Nous observons de nouvelles signatures de la phase d'ordre caché dans URu_2Si_2 par spectroscopie Raman : une excitation étroite à 14 cm^{-1} et un gap de basse énergie à $\sim 55 \text{ cm}^{-1}$, et ce, uniquement dans la symétrie A_{2g} (Cf. FIG. 4.30). Grâce à la réalisation de dépendances précises à la fois en température et en champ magnétique de l'excitation Raman d'ordre caché, nous observons que les caractéristiques de cette excitation sont identiques à celle de la résonance sondée à Q_0 par diffusion inélastique de neutrons. Ces deux techniques se couplent donc à la même excitation, ce qui apporte une nouvelle preuve du repliement de la zone de Brillouin dans la phase d'ordre caché. Le repliement le plus simple compatible avec nos observations est le suivant : la structure tétragonale centrée de URu_2Si_2 dans la phase paramagnétique devient tétragonale simple dans la phase d'ordre caché.

Le gap HO observé en Raman est très certainement d'origine électronique. La nature de l'excitation HO qui émerge à l'intérieur de ce gap électronique est encore incertaine. Cependant, un scénario simple permettant aussi d'expliquer la réponse Raman quasi-élastique à haute température est de considérer que ces deux excitations proviennent d'une transition de champ cristallin fortement affectée par l'entrée dans la phase d'ordre caché. Nous rappelons qu'il n'est pas du tout évident que le paramètre d'ordre de la phase d'ordre caché soit de symétrie A_{2g} , bien que cela soit possible. Dorénavant, les futures théories sur l'ordre caché devront être en mesure de reproduire une excitation dans la symétrie particulière A_{2g} . Clairement si le pic A_{2g} est une excitation de champ cristallin, cela va contraindre les théories d'ordre multipolaire qui ont pour brique de base le schéma de champ cristallin.

Notre premier objectif est maintenant de vérifier la présence du pic en A_{1g} dans la phase d'ordre caché. Dans un avenir proche, il va être intéressant d'utiliser le dispositif de spectroscopie Raman sous pression que nous avons mis en place durant cette thèse (Cf. Chapitre 2) pour suivre l'évolution du gap et du pic d'ordre caché sous pression. A la transition vers l'état antiferromagnétique, on s'attend, d'après les mesures de neutrons, à une disparition de l'excitation étroite alors que le gap devrait persister.

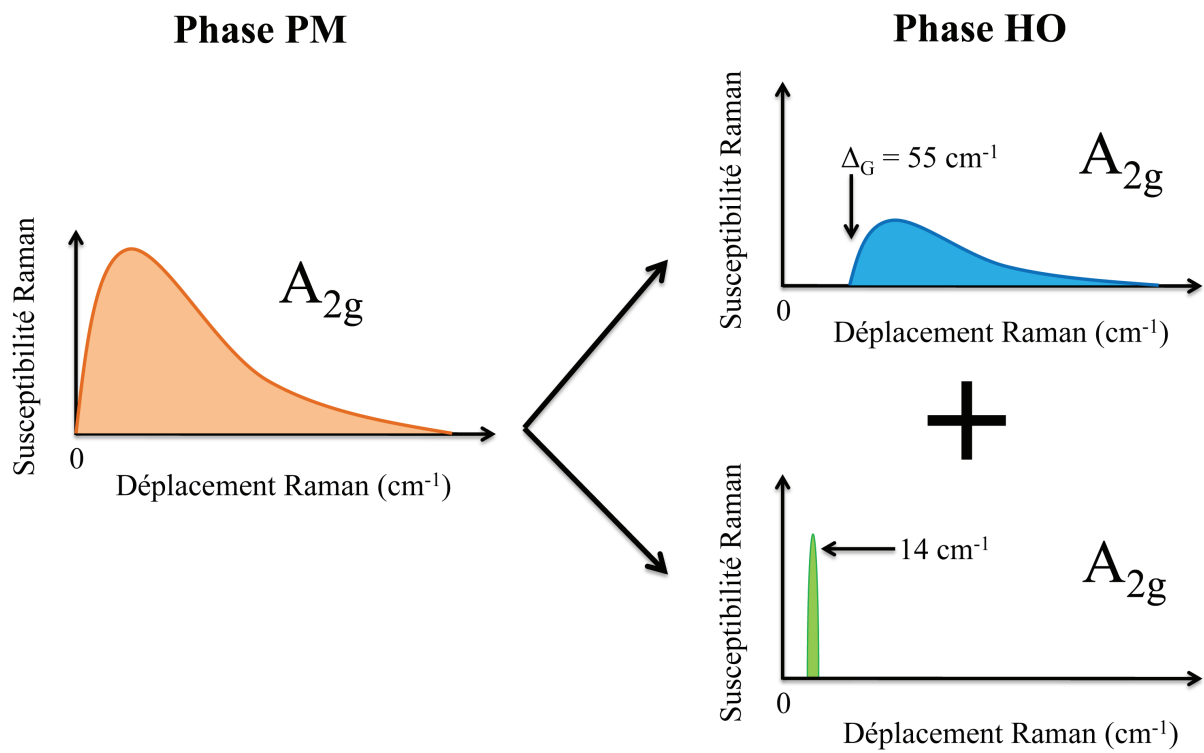


FIGURE 4.30 – a) Schémas des réponses Raman observées dans les phases paramagnétique et d'ordre caché.

4.4 Etude des phonons dans URu₂Si₂

La physique du composé URu₂Si₂ étant principalement d'origine électronique, les propriétés des phonons ont été très peu étudiées. La principale étude Raman [Cooper, 1986] faite dans les années 80 rapporte une augmentation de l'intensité du mode A_{1g} à basse température traduisant un éventuel couplage électron-phonon. Les études de conductivité optique se sont portées essentiellement sur les propriétés électroniques. Cependant, des études plus détaillées réalisées par mesures ultrasons en fonction de la température et sous champ magnétique [Yanagisawa, 2013, Kuwahara, 1997] montrent un ramollissement de la constante élastique $C_{11} - C_{12}$ en dessous de ~ 120 K suggérant la présence d'une instabilité orthorhombique (de type B_{1g}) connectée avec le cross-over Kondo. Plus récemment, différentes expériences ont identifié une brisure de l'axe 4 de rotation à l'entrée de la phase d'ordre caché [Okazaki, 2011, Tonegawa, 2012] et une distorsion orthorhombique statique du réseau [Tonegawa, 2014]. Par ailleurs, un ramollissement anormal de deux branches de phonons en dessous de l'ordre caché dans la direction [1,1,0] a été observé par diffusion inélastique de neutrons [Butch, 2012]. Ces expériences récentes prédisent l'existence d'un ordre de charge nématique dans l'ordre caché.

Dans cette partie, nous présentons une étude exhaustive des phonons de URu₂Si₂ que nous avons menée par spectroscopie optique (Raman et IR) et diffusion inélastique de neutrons [Buhot, 2015]. Nous présenterons aussi le calcul de la dispersion des phonons dans l'espace réciproque incluant le couplage spin-orbite et des effets anharmoniques.

4.4.1 Modes de phonons observables par spectroscopie optique

Dans le groupe d'espace I4/mmm (D_{4h}) les atomes d'uranium, de ruthénium et de silicium sont localisés respectivement aux positions de Wyckoff 2a, 4d et 4e. D'après la symétrie des groupes [Hayes, 2004], huit phonons optiques sont attendus en centre de zone de Brillouin : 1 A_{1g}, 1 B_{1g}, 2E_g, 2A_{2u} et 2E_u. En raison de la présence d'un centre d'inversion dans la maille élémentaire d'URu₂Si₂, les phonons "gerade" (g) seront visibles uniquement en Raman et les phonons "ungerade" (u) seront visibles uniquement en conductivité optique. Les déplacements atomiques correspondants à chaque mode sont représentés Figure 4.31. Les modes A_{1g} et B_{1g} impliquent le mouvement des atomes de Si et de Ru, respectivement, le long de l'axe c. Les modes E_g correspondent aux mouvements des atomes de Si et de Ru dans le plan (a, b). Les modes visibles en conductivité optique impliquent le mouvement de tous les atomes selon l'axe c pour les modes A_{2u} et dans le plan (a, b) pour les modes E_u. En conductivité optique, les modes A_{2u} s'obtiennent en orientant le champ électrique le long de l'axe c et les modes E_u en orientant le champ électrique dans le plan (a, b).

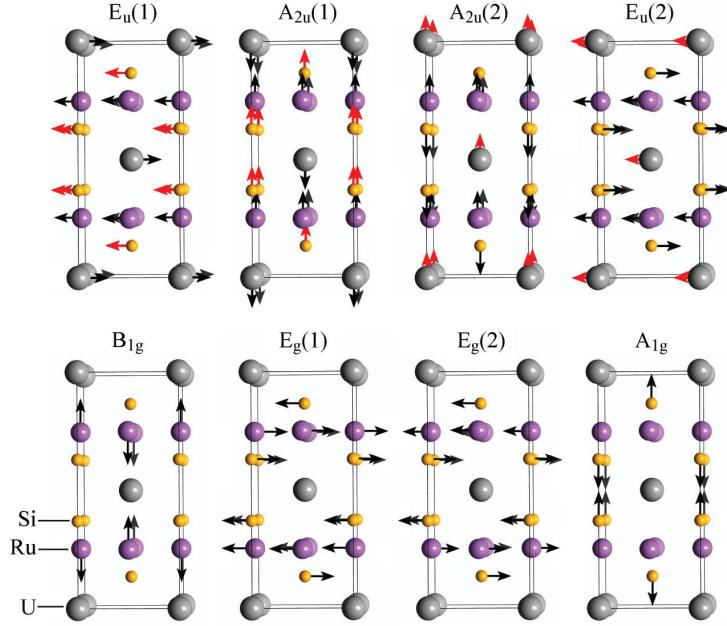


FIGURE 4.31 – Schéma des déplacements atomiques des modes de phonons dans URu₂Si₂ observés en conductivité optique (haut) et en Raman (bas). Les modes de phonons sont rangés par énergie croissante de la gauche à la droite. Les modes en rouge sont de très faibles intensités selon les calculs ab-initio.

4.4.2 Rappels théoriques

Modèle anharmonique simple

La dépendance en température de l'énergie, ω_{ph} , et de la largeur, Γ_{ph} , des modes phononiques est décrite habituellement par un simple modèle de décroissance anharmonique avec la température. Dans ce modèle, un phonon optique disparaît en donnant deux phonons acoustiques de fréquences identiques et de moments opposés [Klemens, 1966, Menéndez, 1984]. On a alors :

$$\omega_{ph}(T) = \omega_0 - C \coth\left(\frac{\hbar\omega_0}{4k_B T}\right) \quad (4.5)$$

$$\Gamma_{ph}(T) = \Gamma_0 - \Gamma \coth\left(\frac{\hbar\omega_0}{4k_B T}\right) \quad (4.6)$$

C et Γ sont des constantes positives, ω_0 est la fréquence nue du phonon (à $T=0K$) et Γ_0 est une largeur résiduelle qui dépend essentiellement de la qualité des échantillons.

Avec cet effet purement phononique, lorsque la température décroît, l'énergie (resp. la largeur) des phonons augmente (resp. diminue) avant de saturer.

Effet Fano

L'asymétrie d'un mode de phonon dit "Fano" est la signature d'un couplage du phonon avec le continuum électronique [Fano, 1961]. La réponse Raman d'un phonon d'allure "Fano" s'écrit :

$$\chi''(\omega) \propto \frac{1}{\Gamma_{ph} q^2} \frac{[q + \alpha(\omega)]^2}{1 + \alpha(\omega)^2}, \quad \alpha(\omega) = \frac{\omega - \omega_{ph}}{\Gamma_{ph}/2} \quad (4.7)$$

Pour décrire un phonon "Fano" en conductivité optique, on utilise [Davis, 1977] :

$$\sigma_1^F(\omega) = \frac{2\pi}{Z_0} R \omega \left\{ \frac{[q \Gamma_{ph} + (\omega - \omega_{ph})]^2}{\Gamma_{ph}^2 + (\omega - \omega_{ph})^2} - 1 \right\} \quad (4.8)$$

où Z_0 est l'impédance du vide et R est un paramètre de renormalisation qui tient compte du taux de diffusion entre le phonon et le continuum électronique.

Dans les deux cas, le paramètre intéressant est le coefficient de Fano-Breit-Wigner q^{-2} . Lorsque celui-ci s'annule le couplage électron-phonon disparaît et le phonon retrouve une forme Lorentzienne.

4.4.3 Etude Raman des phonons dans URu₂Si₂

Toutes nos mesures Raman pour l'étude des phonons ont été faites avec des échantillons polis. Deux spectres Raman typiques des phonons dans URu₂Si₂ sont présentés Figure 4.32. Sur ces deux spectres réalisées à 4 K sur l'échantillon 1 (Cf. section 4.2.1 et spectres FIG. 4.32), nous observons les modes de phonon A_{1g} et B_{1g} avec les polarisations incidente et diffusée parallèles et les modes de phonon E_g en polarisations croisées (Cf. section 4.2.2). Une fuite du mode A_{1g} due à un léger mésalignement du cristal est aussi visible en polarisations croisées. Tous les modes sont parfaitement décrits par une forme Lorentzienne. Le mode A_{1g} est plus intense et plus large que les autres modes. A 4 K, sa largeur à mi-hauteur est de 6.6 cm⁻¹ alors que les phonons E_g(1), E_g(2) et B_{1g} ont des largeurs respectives de 1.8 cm⁻¹, 2.8 cm⁻¹ et 3.2 cm⁻¹.

Les dépendances en température des spectres de chaque mode de phonons sont visibles Figure 4.33. Grâce à un fit Lorentzien nous avons pu extraire l'énergie (Cf. FIG. 4.34) et la largeur à mi-hauteur (Cf. FIG. 4.35) de chaque mode de phonon en fonction de la température. Aucun de phonons mesurés ne présente un caractère Fano. A 300 K, les modes de phonons B_{1g}, E_g(1), E_g(2) et A_{1g} sont détectés respectivement à 163, 213, 391 et 434 cm⁻¹. Sur la Figure 4.34, les énergies des phonons sont normalisées par leur valeur à 300 K données précédemment.

A travers la transition d'ordre caché, aucune anomalie particulière n'est visible à T₀ (Cf. insert Figure 4.33).

L'énergie du mode A_{1g} augmente quand la température diminue et sature en dessous de 50 K à une énergie de 1.25% plus élevée que sa valeur à 300 K (Cf. FIG. 4.33). Ce mode s'affine avec la diminution de la température avant de saturer (Cf. FIG. 4.35). La dépendance

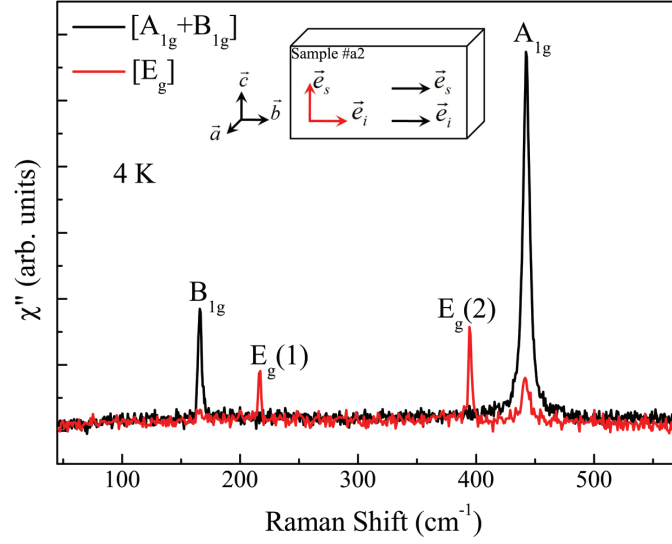


FIGURE 4.32 – Spectres Raman des phonons de URu_2Si_2 mesurés à 4 K dans l'échantillon 1 (Cf. section 4.2.1). Le schéma représente l'échantillon 1 avec les orientations des polarisations incidentes \vec{e}_i et diffusées \vec{e}_s (Cf. section 4.2.2).

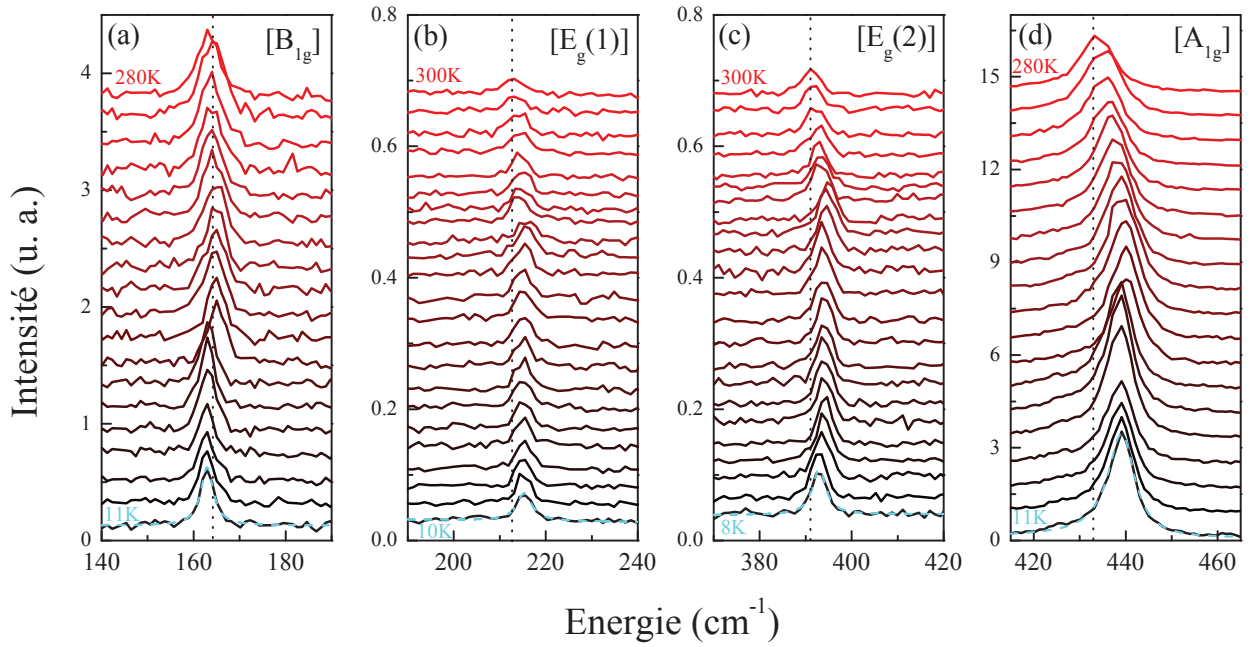


FIGURE 4.33 – Dépendance en température des spectres Raman des modes de phonons B_{1g} (a), $E_g(1)$ (b), $E_g(2)$ (c) et A_{1g} (d). Les lignes discontinues bleues aux basses températures sont des fits Lorentziens.

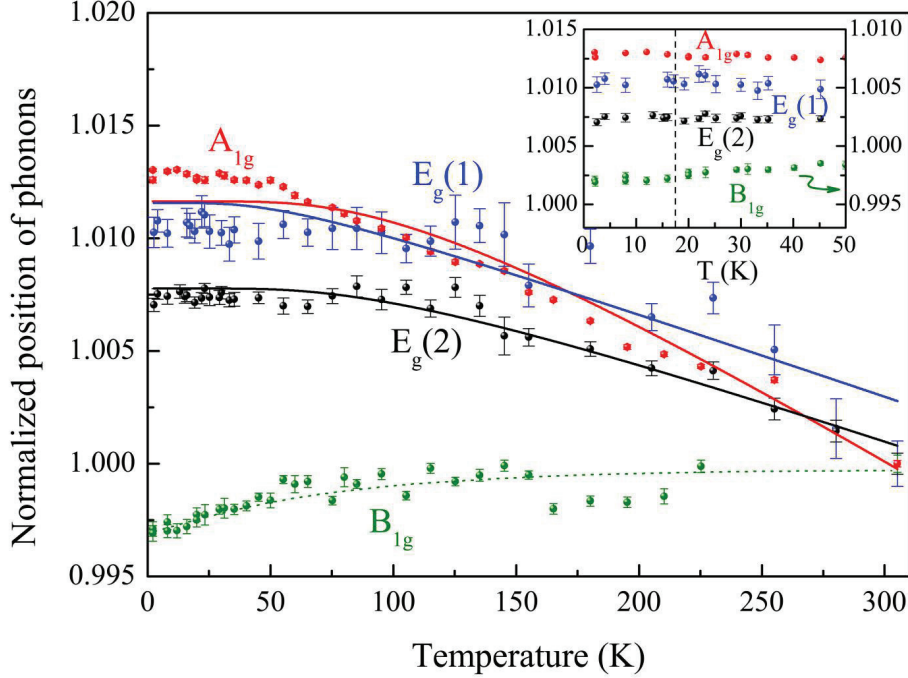


FIGURE 4.34 – Dépendance en température de la position des phonons B_{1g} , $E_g(1)$, $E_g(2)$ et A_{1g} normalisée par leur valeur à 300 K. Les barres d'erreur ont été extraites des fit Lorentziens. Les lignes continues représentent des ajustements avec un modèle anharmonique simple (Cf. texte). La ligne verte en pointillés est un guide pour les yeux. L'insert présente un grossissement des données en dessous de 50 K à travers la transition d'ordre caché mise en évidence par la ligne verticale pointillée.

générale en température de ce mode s'explique naturellement par des effets d'anharmonicité simples (Cf. section 4.4.2). Des effets anharmoniques d'ordre supérieurs (processus à quatre phonons) seraient nécessaires pour approcher plus précisément nos données [Debernardi, 1999]. Comme le montre la Figure 4.36, la dépendance en température de l'énergie du mode de phonon A_{1g} est en accord avec la première mesure Raman réalisée sur URu_2Si_2 par Cooper *et al.* [Cooper, 1987]. Cependant, aucun changement particulier de l'intensité intégrée de ce mode n'est observé, contrairement à ce qui a été rapporté dans la Ref. [Cooper, 1987] (Cf. Insert FIG. 4.36). Nous n'observons pas non plus d'élargissement abrupt du phonon A_{1g} en dessous de 20 K comme observé par Lampakis *et al.* [Lampakis, 2006].

L'évolution en énergie des deux modes de phonon E_g lorsqu'on refroidit le système est aussi classique. A basse température leurs énergies sont, respectivement, de 0.75% et 1.5% plus élevées qu'à 300 K. Cependant, le comportement en température de leur largeur à mi-hauteur ne suit pas un modèle anharmonique simple (Cf. FIG. 4.35). En effet, leurs FWHM sont quasiment constantes sur la plage de température étudiée excepté en dessous de 20 K - 30 K où un affinement de 50% des deux modes semble apparaître, c'est-à-dire une

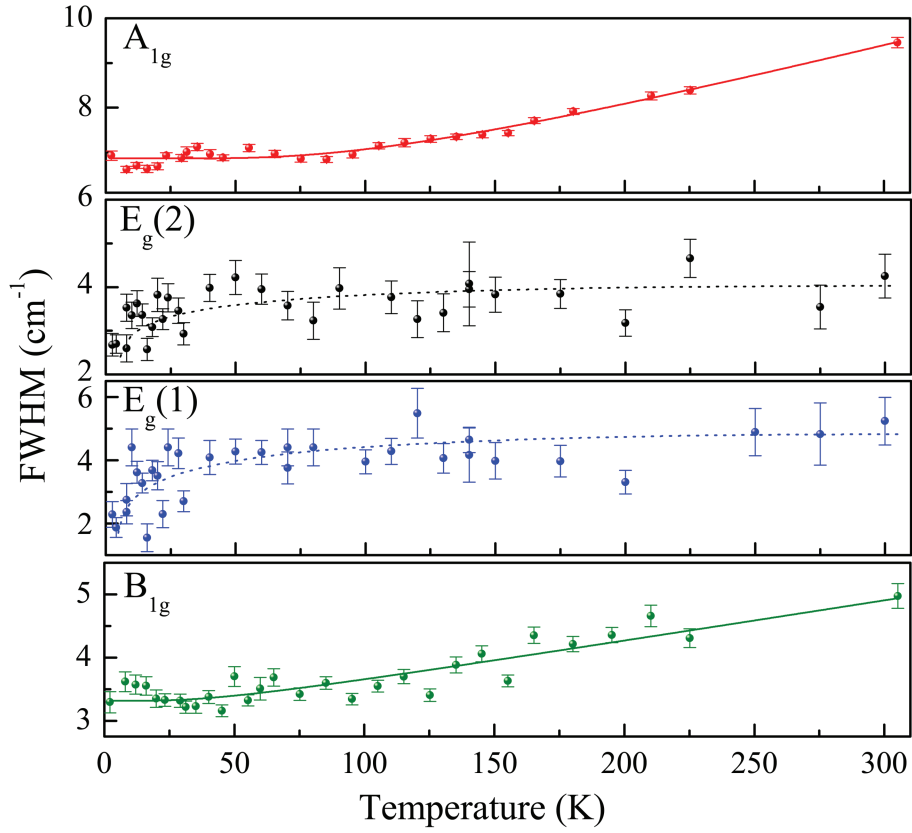


FIGURE 4.35 – Dépendance en température de la largeur à mi-hauteur des modes de phonon A_{1g} , $E_g(1)$, $E_g(2)$ et B_{1g} . Les lignes continues représentent des ajustements avec un modèle anharmonique simple (Cf. texte). Les lignes en pointillés sont des guides pour les yeux.

augmentation de 50% de leur temps de vie. Bien qu'il nous soit impossible de l'assurer avec notre précision, il semble que l'accroissement du temps de vie des phonons E_g puisse être concomitant avec l'ouverture du gap électronique observé à T_0 par spectroscopie Raman (Cf. section 4.3.1 et [Buhot, 2014a]) et par conductivité optique IR [Bonn, 1988, Nagel, 2012, Guo, 2012, Levallois, 2011]. Si tel est le cas, un modèle de couplage électron-phonon simple [Fano, 1961, Cardona, 1982] pourrait expliquer qualitativement ce comportement des modes de phonons E_g .

Le phonon B_{1g} montre un comportement plus surprenant. Bien que sa FWHM ait une évolution classique en température avec un affinement du phonon quand la température diminue (Cf. FIG. 4.35), son énergie reste constante jusqu'à environ 100 K avant de décroître d'environ 0.5% en dessous (Cf. FIG. 4.34). L'écart avec un comportement normal comme par exemple celui du mode A_{1g} est d'environ 1,5%. Nous avons vérifié ce comportement par plusieurs séries de mesures dont une sur un échantillon clivé (Cf. FIG. 4.37 (a)) et une sur un autre échantillon poli (Cf. FIG. 4.37 (b)). Ce ramollissement intervient dans la plage de température du cross-over Kondo et dans le régime de Kondo en dessous de T_K . En

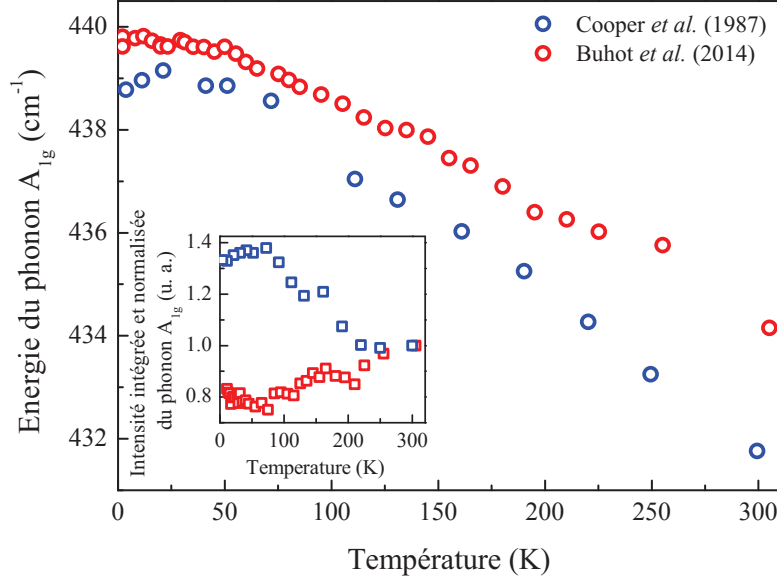


FIGURE 4.36 – Dépendance en température de l'énergie du mode A_{1g} d'après notre mesure [Buhot, 2014b] et celle de Cooper *et al.* [Cooper, 1987]. L'insert montre l'intensité intégrée du mode A_{1g} en fonction de la température d'après notre mesure [Buhot, 2014b] et celle de Cooper *et al.* [Cooper, 1987].

effet, la température de Kondo T_K est rapportée entre 70 K [Palstra, 1985, Palstra, 1986b] et 120 K [Aynajian, 2010]. Il apparaît clairement que la dépendance en température de l'énergie du phonon B_{1g} ne peut pas être reproduite par un simple modèle anharmonique. Ce comportement indique la présence d'interactions électron-phonon qui ne sont pas incluses dans le modèle simple et qui ne mettent pas seulement en jeu des états électroniques près du niveau de Fermi mais aussi des états électroniques à plus haute énergie.

Etude Raman des phonons dans URu_2Si_2 sous champ magnétique

Afin de mettre en évidence la présence éventuelle de couplages magnéto-élastiques dans URu_2Si_2 , nous avons sondé tous les modes de phonons jusqu'à 10T à l'aide du cryostat Oxford (Cf. Chapitre 2). Nos mesures ont été réalisées à 24 K et 50 K, dans la gamme de température où l'on observe un ramollissement inhabituel du mode B_{1g} .

La Figure 4.38 présente tous les modes de phonons mesurés sur un échantillon poli dans une configuration où le champ magnétique est appliqué parallèle à l'axe a . Entre 0T et 10T, aucun effet important n'est observé ni sur l'énergie, ni sur la largeur des phonons. Le mode B_{1g} ramollit de moins de 0.3% à 10 T, mais lorsqu'on applique le champ magnétique, le montage optique bouge légèrement induisant des effets extrinsèques sur la position des pics.

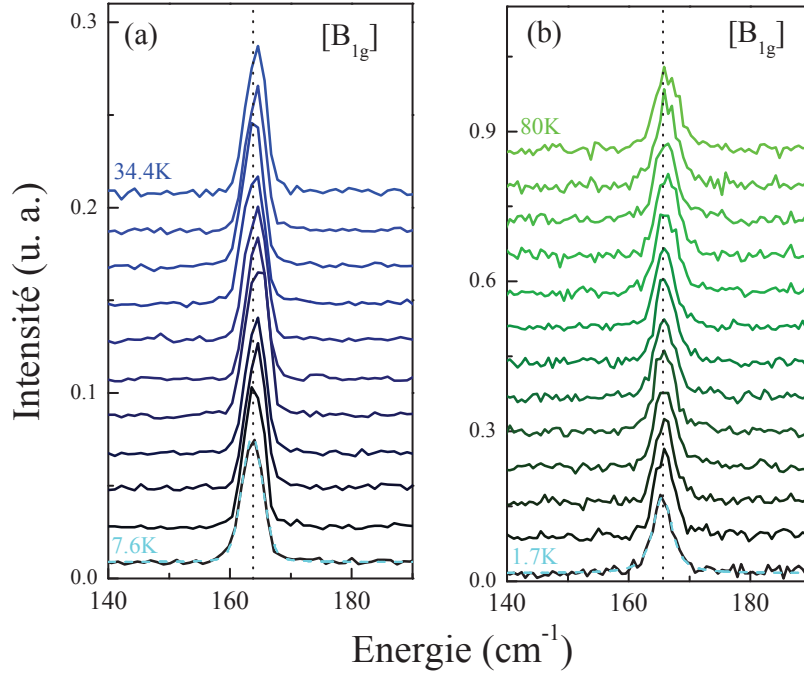


FIGURE 4.37 – Dépendance en température des spectres Raman du phonon B_{1g} mesurés pour un échantillon clivé dans le cryostat Absolute System (a) et pour un échantillon poli dans le cryostat Oxford (b). Les lignes discontinues bleues aux basses températures sont des fits Lorentziens.

Les effets recherchés sous champ magnétique sur les énergies sont plus importants. Les fuites des modes B_{1g} et A_{1g} à 10T dans la configuration $\mathbf{a}(\mathbf{bc})\bar{\mathbf{a}}$ ne sont pas intrinsèques, ils sont dus à l'effet Faraday (Cf. Chapitre 2). Nous avons aussi réalisé des mesures sur un échantillon clivé dans une configuration où le champ magnétique est appliqué parallèle à l'axe c (Cf. FIG. 4.39). Là encore, aucun effet sur les phonons n'est constaté entre 0T et 10T. Nous en concluons qu'aucun couplage magnéto-élastique fort n'est en jeu dans URu₂Si₂.

Observation de processus Raman phononiques doubles

Nous avons réalisé des spectres Raman sur une large plage d'énergie grâce au spectromètre T64000 en configuration simple (Cf. Chapitre 2). Dans la symétrie $A_{1g} + B_{2g}$, nous observons trois nouveaux pics à 350, 760 and 832 cm^{-1} avec respectivement une largeur à mi-hauteur de 21, 37 et 37 cm^{-1} (Cf. FIG. 4.40). Ces pics durcissent de 1% à 2 % quand la température diminue. Comme le montre l'insert de la Figure 4.40, ces trois larges pics ne sont pas visibles dans la symétrie $B_{1g} + B_{2g}$ donc nous en concluons que ces trois nouveaux pics sont de symétrie A_{1g} pure. En raison d'un bon accord entre leurs énergies et les calculs de P. Przemek, nous pensons que ces trois nouveaux pics correspondent à des processus Raman phononiques doubles. En effet, comme on peut le voir Figure 4.40, ces nouveaux pics apparaissent à des

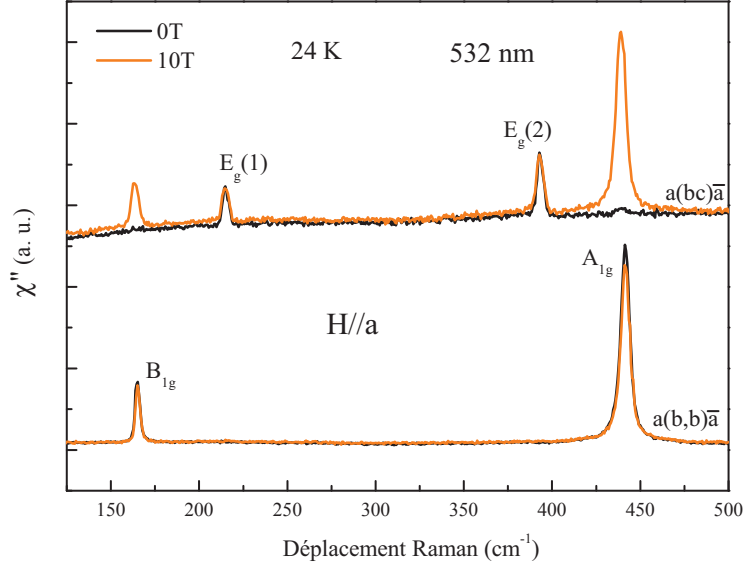


FIGURE 4.38 – Spectres Raman des phonons dans URu_2Si_2 à 0T et 10T réalisés sur un échantillon polis refroidi à 24 K. Le champ magnétique H est orienté selon l'axe a .

énergies en accord avec celles d'excitation phononiques doubles pures ou mixtes provenant des branches B_{1g} , E_g or A_{1g} (Cf. aires grisées FIG. 4.49). Normalement, aucune règle de sélection précise n'est prévue par la théorie des groupe pour des processus Raman doubles. Ici, l'observation de ces trois doubles phonons uniquement dans la symétrie A_{1g} est certainement due à des restrictions de symétrie aux bords de la 1^{re} zone de Brillouin [Loudon, 1965].

Discussion

Nous observons un ramollissement non classique du mode de phonon B_{1g} lorsqu'on abaisse la température. La symétrie B_{1g} brise la symétrie de rotation d'axe 4. Ainsi, cet effet suggère une tendance vers une instabilité orthorhombique du réseau. Une brisure de symétrie de l'axe 4 et même des distorsions orthorhombiques ont déjà été observées à l'entrée de la phase d'ordre caché par plusieurs expériences [Okazaki, 2011, Tonegawa, 2012, Tonegawa, 2014]. Cependant, dans tous ces cas la symétrie brisée est B_{2g} . Ils n'y a pas de relation directe entre ces résultats et le comportement inhabituel que l'on relève pour le phonon B_{1g} , d'autant plus que cet effet semble plutôt relié à la physique de Kondo (70 K) qu'à l'ordre caché (17,5 K). En revanche, un ramollissement similaire (de 0.7%) de la constante élastique $(C_{11} - C_{12})/2$ (de symétrie B_{1g}) a été détecté en dessous de 120 K par des mesures d'ultrasons [Yanagisawa, 2013]. Cet effet disparaît sous champ lorsque l'ordre caché disparaît. Le ramollissement de la constante élastique $(C_{11} - C_{12})/2$ est lié selon les auteurs à l'émergence de l'hybridation

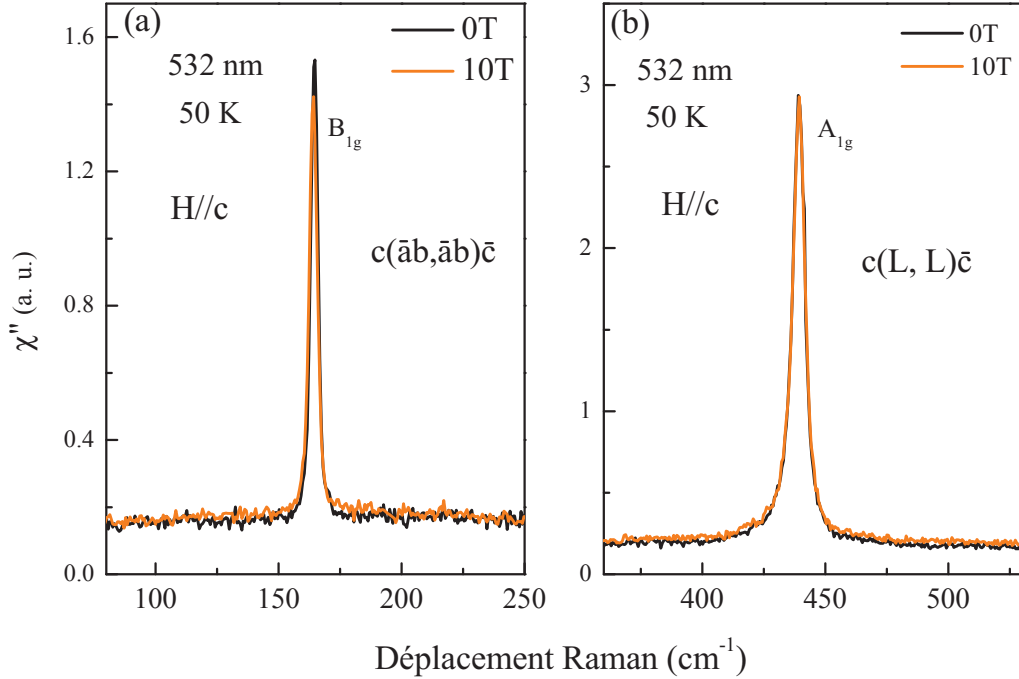


FIGURE 4.39 – Spectres Raman des phonons B_{1g} (a) et A_{1g} (b) dans URu_2Si_2 à 0T et 10T réalisés sur un échantillon clivé refroidi à 50 K. Le champ magnétique H est orienté selon l'axe c , ainsi seuls les modes B_{1g} et A_{1g} sont accessibles.

entre les électrons $5f$ et les électrons de conduction. Ces deux résultats, sur les phonons acoustiques (ultrasons) et optiques (Raman), sont de faible amplitude mais cohérents entre eux et semblent indiquer la présence d'une instabilité orthorhombique dans la phase Kondo dans URu_2Si_2 .

D'autre part, Harima *et al.* [Harima, 2010] ont sélectionné 4 sous-groupes du groupe 139 comme candidats pour le groupe d'espace de l'ordre caché (n° 126, 128, 134, et 136) (Cf. section 4.3.1). Bien que ces sous-groupes possèdent tous la symétrie D_{4h} , de nouveaux modes de phonons actifs sont prévus (car les positions de Wyckoff des atomes sont différentes) à T_0 . En effet, des modes actifs en Raman sont attendus en B_{2g} pour les groupes n° 126, 134 et 136, ainsi que des splittings des modes E_g ou E_u . De plus, pour les groupe n° 126 et 134, une contribution des atomes d'U est attendue dans les modes actifs en spectroscopie Raman. Aucun de ces faits n'a été observé ici. L'intensité de l'effet est sûrement trop faible pour être détecté.

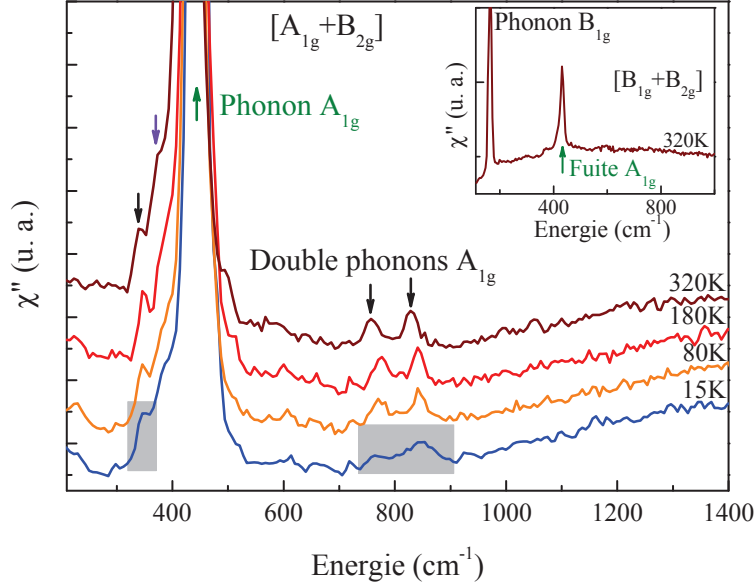


FIGURE 4.40 – Spectre Raman sur une grande plage d’énergie dans la symétrie $A_{1g} + B_{2g}$ à différentes températures. Les spectres ont été décalés en ordonnées pour plus de clarté. La flèche verte indique le centre du phonon A_{1g} . Une fuite du phonon $E_g(2)$ est observée à 394 cm^{-1} (flèche violette). Trois nouveaux pics indiqués par des flèches noires, sont observés à environ 350 cm^{-1} et 800 cm^{-1} . Les aires grisées correspondent aux plages d’énergie possibles pour des processus de diffusion phononiques double d’après les calculs de P. Przemek (Cf. FIG. 4.49). L’insert montre un spectre Raman sur une grande plage d’énergie dans la symétrie $B_{1g} + B_{2g}$ à 310K.

4.4.4 Etude des phonons dans URu_2Si_2 par conductivité infrarouge

Cette étude a été réalisée avec la collaboration de Ricardo Lobo (ESPCI) qui a réalisé toutes les mesures qui vont suivre. Les mesures avec $\mathbf{E} \parallel c$ ont été réalisées sur l’échantillon #a2 et celles avec $\mathbf{E} \parallel (a, a)$ n’ont pas été faites sur nos échantillons.

La conductivité infrarouge permet d’observer les phonons polaires (u) qui mettent en jeu à la fois les mouvements des atomes d’U, de Ru et de Si (Cf. Section 4.2.2). Ces modes polaires sont inactifs en Spectroscopie Raman. Nous nous sommes intéressés ici à la partie réelle de la conductivité optique (σ_1) qui s’écrit comme la somme des contributions des excitations individuelles :

$$\sigma_1 = \sigma_1^c + \sum_b \sigma_1^b + \sum_p \sigma_1^p, \quad (4.9)$$

Où σ_1^c correspond à la partie cohérente des électrons de conduction (conductivité de

4. ETUDE DU FERMION LOURD URU₂SI₂ PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

Drude), σ_1^b et σ_1^p correspondent respectivement à la contribution des transitions électroniques interbandes et à la contribution des phonons.

La figure 4.41 montre la conductivité optique centrée autour de chaque phonon polaire pour deux polarisations de la lumière incidente. Nous observons tous les modes prédits par la théorie des groupes (Cf. Section 4.2.2) : 2 phonons E_u lorsque la lumière incidente est polarisée dans le plan (a,a) (Cf. 4.41 (a) et (b)) et 2 phonons A_{2u} lorsque la lumière incidente est polarisée le long de l'axe c (Cf. 4.41 (c) et (d)). A 115 cm^{-1} , nous observons pour la première fois le phonon A_{2u} de basse énergie (indiqué (1)). Nous avons pu observer ce phonon seulement à basse température car au dessus de $\sim 30 \text{ K}$ il devient trop large pour être résolu.

Chaque phonon est ajusté par une Lorentzienne. Seuls les phonons à 20 K pour les modes $E_u(2)$ (Cf. FIG. 4.41 (a) et (b)) et à 300 K pour le mode $A_{2u}(2)$ (Cf. FIG. 4.41 (d)) ne sont pas bien décrits par les ajustements Lorentziens. A ces températures, ces phonons ont une forme Fano (Cf. section 4.4.2).

Nous allons poursuivre par l'analyse du poids spectral de ces phonons en conservant le modèle Lorentzien. Le poids spectral, caractérisant la charge sur une zone spectrale restreinte, est défini comme :

$$S_a^b = \int_{\omega_a}^{\omega_b} \sigma_1(\omega) d\omega. \quad (4.10)$$

Quand $\omega_a \rightarrow 0$ et $\omega_b \rightarrow \infty$, on retrouve la règle de somme des forces de l'oscillateur $S = (\pi/2)(ne^2/m)$ (n est le nombre d'électrons, e est la charge de l'électron et m la masse nue de l'électron). Cette règle de somme indique que l'intégrale totale de la partie réelle de la conductivité optique est constante indépendamment des paramètres extérieurs comme la température ou la pression.

Le poids spectral d'un phonon dans le cadre de l'oscillateur de Lorentz est :

$$S_p = \frac{\pi^2}{Z_0} \Delta\epsilon \Omega^2. \quad (4.11)$$

Où chaque excitation possède une fréquence de résonance Ω et une force d'oscillation diélectrique $\Delta\epsilon$. Z_0 est l'impédance du vide.

Ainsi, si les phonons sont découplés les uns des autres et du continuum électronique, l'équation 4.11 doit être indépendante de la température pour chaque mode.

La Figure 4.42 montre la dépendance en température du poids spectral de chaque phonon (Cf. Eq. 4.11) normalisé par le poids spectral total intégré jusqu'à 2000 cm^{-1} obtenu à 300 K .

Le poids spectral des deux phonons E_u est presque doublé lorsqu'on refroidit l'échantillon de 300 K à 5 K . Le phonon $A_{2u}(2)$ montre lui aussi une dépendance en température de son poids spectral, mais de plus faible amplitude. Le poids spectral de ce phonon décroît légèrement lorsque la température diminue. La dépendance en température du poids spectral de ces phonons indique que leur charge change avec la température. Comme la règle de somme indique que le poids spectral total doit être conservé, cela implique que la charge doit être

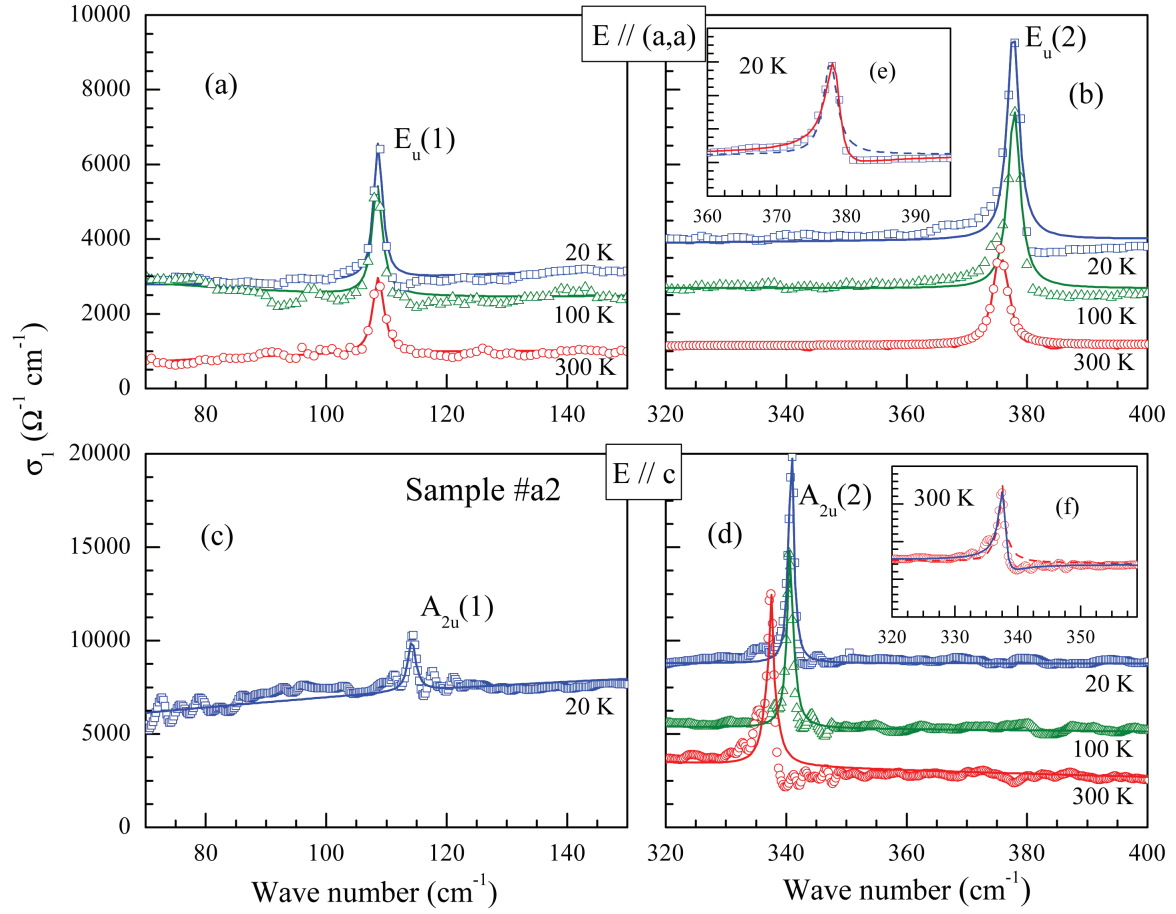


FIGURE 4.41 – Conductivité optique centrée autour de chaque phonon polaire dans URu_2Si_2 à différentes températures. Pour (a) et (b) la lumière incidente est polarisée dans le plan (a,a) et pour (c) et (d) le long de l'axe c . Les lignes correspondent à un fit Drude-Lorentz. L'insert (e) montre le phonon $E_u(2)$ à 20 K décrit par un fit Lorentzien (ligne discontinue) ou un fit Fano (ligne continue). L'insert (f) est équivalent à (e) pour le mode phononique $A_{2u}(2)$ à 300 K.

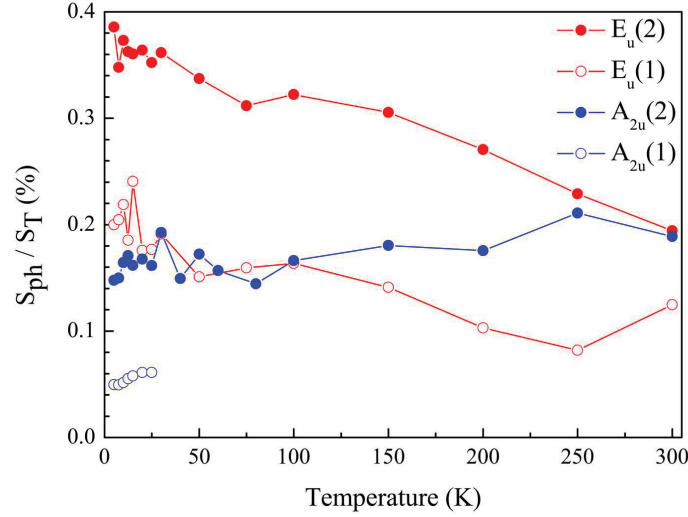


FIGURE 4.42 – Poids spectral de chaque phonon normalisé par le poids spectral total jusqu'à 2000 cm^{-1} obtenu à 300 K.

transférée vers ou depuis une autre excitation. Parce que le poids spectral correspondant est inférieur à 1% du poids spectral total, il nous est impossible avec notre résolution de voir à quelle énergie (donc avec quelle excitation) ce transfert de charge s'opère. Cependant, le candidat le plus évident est le continuum électronique. Nous n'avons pas reporté le mode de basse énergie $A_{2u}(1)$, car nous n'avons pas assez de températures pour tirer la moindre conclusion sur ce phonon.

Revenons sur la Figure 4.41 pour inspecter plus précisément la forme des phonons. L'insert (e) de la Figure 4.41 montre le phonon $E_{2u}(2)$ à 20 K fitté par une Lorentzienne ou par un mode Fano (Cf. section 4.4.2). Dans ce cas, un fit Fano reproduit parfaitement l'asymétrie du phonon observée. C'est une signature d'un couplage électron-phonon qui étaye l'argument précédent sur le changement de la charge du phonon dû à un transfert de poids spectral avec le continuum électronique. Un effet Fano similaire sur le phonon $A_{2u}(2)$ est observé à 300 K (Cf. FIG. 4.41 (f)).

Appliquant ce fit Fano à tous nos spectres, nous avons pu extraire la dépendance en température de l'énergie de chaque phonon. Leurs énergies en fonction de la température normalisées par leurs valeurs respectives à 300 K sont représentées Figure 4.43. A 300 K, les deux modes sont mesurés à 108.7 et 375.6 cm^{-1} , le mode A_{2u} de plus haute énergie à 337.8 cm^{-1} . Les modes de haute énergie $E_u(2)$ et $A_{2u}(2)$ présentent un comportement habituel avec une augmentation de leur énergie lorsque la température diminue, puis un plateau à basse température (Cf. Fit anharmonique simple FIG. 4.43). Le mode $E_u(1)$ présente une énergie quasiment constante de 300 K à 20 K. En dessous de 20 K, c'est-à-dire à l'entrée de la phase d'ordre caché, l'énergie du mode $E_u(1)$ augmente légèrement ($\sim 0.2 \%$). Bien que les trois modes de phonons $E_u(1)$, $E_u(2)$ et $A_{2u}(2)$ montrent une forme Fano, soit à basse

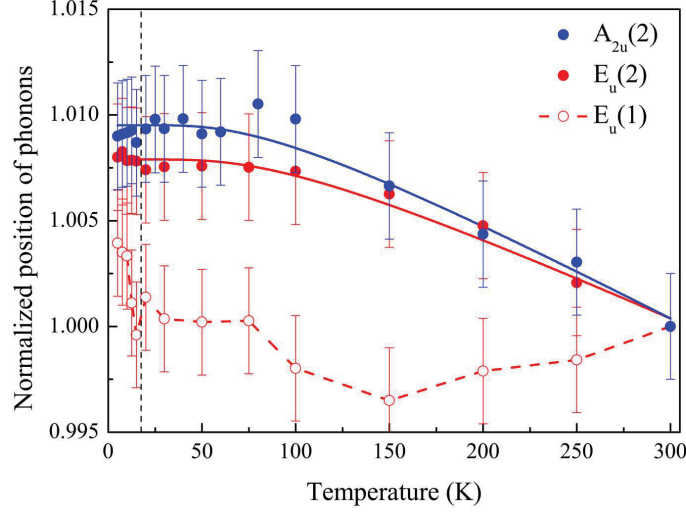


FIGURE 4.43 – Dépendance en température de l'énergie des phonons $A_{2u}(2)$, $E_u(1)$ et $E_u(2)$ normalisée à leur valeur à 300 K. Les lignes continues sont un fit avec le même modèle anharmonique simple que celui utilisé pour notre étude Raman. La ligne en tirets verticale indique la transition d'ordre caché.

température, soit à température ambiante, seul le mode $E_u(1)$ présente une dépendance en température de son énergie singulière.

L'ajustement Fano nous permet aussi d'extraire la dépendance en température du paramètre de Fano-Wigner-Breit, q^{-2} , des phonons $E_u(1)$, $E_u(2)$ et $A_{2u}(2)$ (Cf. FIG. 4.44). Rappelons que ce paramètre est non nul en présence d'un couplage électron-phonon. Pour le mode $E_u(2)$, ce paramètre q^{-2} montre un comportement en température similaire à la charge effective (Cf. FIG. 4.42). En effet, les deux quantités augmentent continûment lorsque la température diminue. Ce comportement conjoint corrobore un couplage électron-phonon pour ce mode. De plus, nous observons une chute brutale du paramètre q^{-2} à la transition d'ordre caché qui peut être directement reliée à la perte du nombre de porteur de charge à T_0 dans URu_2Si_2 .

Par ailleurs, les phonons $E_u(1)$ et $A_{2u}(2)$ présentent un changement fort de régime à travers le "cross-over" Kondo où un régime de transport cohérent se met en place. Le mode $E_u(1)$ possède un très petit q^{-2} à haute température. Puis, près de la température Kondo (~ 100 K), q^{-2} augmente soudainement et le phonon $E_u(1)$ devient asymétrique. Un comportement opposé est observé pour le phonon $A_{2u}(2)$ qui est asymétrique au dessus de 70 K et symétrique en dessous.

Discussion

La dépendance en température du paramètre q^{-2} sonde la variation de la densité d'états du continuum électronique près de l'énergie du phonon. Une diminution de q^{-2} indique donc

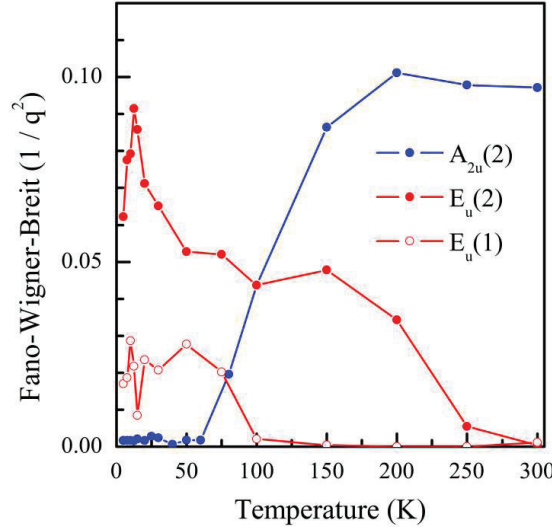


FIGURE 4.44 – Dépendance en température du paramètre de Fano-Wigner-Breit q^{-2} pour les phonons $E_u(1)$, $E_u(2)$ et $A_{2u}(2)$. En présence d'un couplage électron-phonon le paramètre de Fano-Wigner-Breit q^{-2} devient non nul.

une diminution de la densité d'états près du phonon, c'est-à-dire un gap électronique. Nos résultats sur le phonon $A_{2u}(2)$ indiquent donc que le système doit être gappé partiellement autour 40 meV le long de k_z dans le régime Kondo. Inversement, pour le phonon $E_u(1)$, nos résultats indiquent plutôt que le système serait gappé au dessus du régime Kondo à environ 12 meV dans le plan (k_x, k_y) . Ce gap partiel se fermerait dans le régime Kondo ou du moins, de façon plus générale, la densité d'états électroniques augmenterait dans le régime de Kondo.

Un mode de phonon dont la forme Fano dépend de la température a déjà été observé par spectroscopie Raman dans un autre système Kondo métallique : CeCoIn₅ [Martinho, 2007]. Dans cette étude, les auteurs observent que l'entrée du système dans le régime Kondo s'accompagne d'une divergence du coefficient Fano q du phonon A_{1g} et d'une diminution du taux de diffusion du continuum électronique. D'après les auteurs, ces effets sont liés à l'augmentation de la densité d'états électroniques due à l'hybridation des électrons $4f$ avec les électrons de conduction. Cependant, à notre connaissance le comportement opposé des modes $A_{2u}(2)$ and $E_u(1)$ observés dans notre étude n'a jamais été vu avant. Ceci indique sûrement une forte anisotropie dans l'espace des k de la physique de Kondo. Nous appuierons par la suite cette hypothèse grâce à notre étude Raman du régime Kondo dans URu₂Si₂.

4.4.5 Diffusion inélastique de neutrons dans URu_2Si_2

La dispersion des phonons dans URu_2Si_2 a été mesurée par diffusion inélastique de neutrons. Trois campagnes de mesures ont été menées par F. Bourdarot et S. Raymond à l'Institut Laue-Langevin (Grenoble). J'ai moi-même participé activement à ces trois campagnes de mesures.

Détails expérimentaux

La première campagne de mesures a été réalisée sur le spectromètre 3 axes IN8⁴. Dans une première configuration, le faisceau de neutrons incidents a été obtenu grâce à un monochromateur en Si double focalisation et le faisceau diffusé est analysé par un analyseur en carbone pyrolytique avec un vecteur d'onde diffusé k_F fixé à 2.662^{-1} . Dans une seconde configuration, le faisceau de neutrons incidents a été obtenu grâce à un monochromateur en Cu double focalisation et le faisceau diffusé est analysé avec le même analyseur que pour la première configuration mais avec k_F fixé à 4.1^{-1} . Cette seconde configuration nous a permis de sonder les modes de phonons de haute énergie. Une seconde campagne de mesures a été faite sur le spectromètre 3 axes IN22⁵ où le faisceau de neutrons incidents a été obtenu grâce à un monochromateur en carbone pyrolytique double focalisation et le faisceau diffusé est analysé par un analyseur en carbone pyrolytique avec un vecteur d'onde diffusé k_F fixé à 2.662^{-1} . Pour ces deux expériences, nous avons utilisé un échantillon de forme cylindrique de 4.5 mm de diamètre et de 8 mm de longueur le long de l'axe a . Le plan de diffusion est défini par $[1,0,0]$ et $[0,0,1]$. La troisième expérience a été réalisée sur IN22 avec des neutrons polarisés, un monochromateur Heusler et un analyseur fixé à $k_F = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$. La polarisation des neutrons est conservée sur le chemin jusqu'à l'échantillon grâce des guides de champ et par une bobine de Helmholtz autour de l'échantillon. Un filtre Mezei est placé juste avant l'analyseur. Cette expérience a été effectuée avec une polarisation des neutrons parallèle au vecteur de diffusion ($\mathbf{P} \parallel \mathbf{Q}$). Dans cette configuration, toute la diffusion magnétique apparaît dans le canal de détection Spin Flip (SF) alors que la diffusion des phonons apparaît dans le canal de détection Non Spin Flip (NSF). Pour cette expérience, nous avons mesuré un échantillon cylindrique de 4.5 mm de diamètre et de 12 mm de longueur le long de l'axe c . Le plan de diffusion est défini par $[1,0,0]$ et $[0,1,0]$. Dans nos trois campagnes de mesures, l'échantillon a été refroidi à l'aide de cryostats hélium 4 pompés ($T_{\min} = 2K$).

Résultats et discussion

Dans cette étude, le vecteur de diffusion \mathbf{Q} se décompose comme $\mathbf{Q} = \mathbf{G} + \mathbf{q}$, où \mathbf{G} est le vecteur réciproque du réseau et \mathbf{q} est le vecteur d'onde de l'excitation. Les coordonnées cartésiennes $\mathbf{q}=(h, k, l)$ sont exprimées en unités du réseau réciproque (r.l.u. en anglais).

4. Pour plus de détails sur IN8, consulter en ligne : <http://www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/instruments/in8/description/instrument-layout/>

5. Pour plus de détails sur IN22, consulter en ligne : <https://www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/instruments/in22/description/instrument-layout/>

4. ETUDE DU FERMION LOURD URu_2Si_2 PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

La Figure 4.45(a) présente des spectres de phonons mesurés sur IN8. Les deux pics à 11.8 et 17.5 meV correspondent respectivement à un mode de phonon longitudinal acoustique (LA) et à un mode de phonon longitudinal optique (LO). Nos données sont fittées à 300 K par une fonction linéaire pour le fond et une fonction de diffusion d'oscillateur harmonique amorti pour chaque phonon. Les données à 2 K et 60 K sont traitées en utilisant les paramètres obtenus à 300 K, excepté l'intensité qui est corrigée du facteur de Bose. Cette procédure nous permet de mettre en évidence un possible comportement inhabituel des phonons en température.

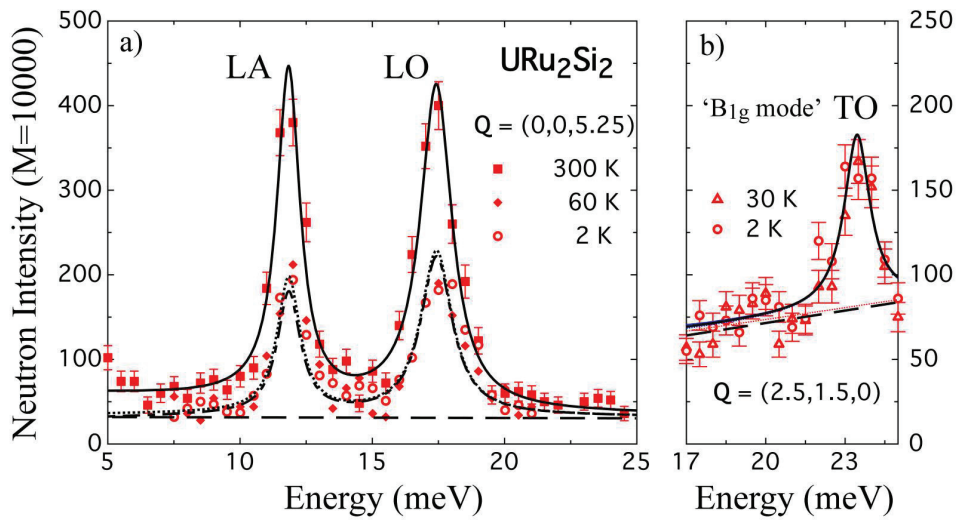


FIGURE 4.45 – Spectres de diffusion inélastique de neutrons pour $\mathbf{Q}=(0, 0, 5.25)$ à $T = 2, 60$ et 300 K réalisés sur IN8 (a) et pour $\mathbf{Q}=(2.5, 1.5, 0)$ à $T = 2$ et 30 K réalisés sur IN22 (b). L et T, A et O désignent respectivement les phonons longitudinaux et transverses, acoustiques et optiques. Le mode TO en (b) appartient à la branche qui correspond au mode B_{1g} à $\mathbf{Q}=0$. Les lignes sont des fits de nos données avec un profil d'oscillateur harmonique pour les phonons et une fonction linéaire pour le fond. L'intensité neutronique est donnée pour un flux incident normalisé (M) qui correspond à un temps de comptage d'environ 80s.

L'ensemble des phonons mesurés dans les directions $[0,0,1]$, $[1,0,0]$ et $[1,1,0]$ ne présente aucune dépendance en température perceptible lorsqu'on refroidit l'échantillon de 300 K à 2 K, ni même au passage de la transition d'ordre caché T_0 . Seule exception, nous observons que la branche LO, dans la direction $[0,0,1]$ (Cf. FIG. 4.45(a)), durcit légèrement lorsque la température diminue. Cependant ceci est un comportement habituel. Bien que le ramollissement du phonon B_{1g} vu en Raman (Cf. Section 4.4.3) est trop petit (0.5%) pour être détecté par diffusion neutronique, un effet plus important à \mathbf{q} fini était envisageable. C'est pourquoi nous avons porté une attention particulière sur la dépendance en température de la branche "B_{1g}" pour $\mathbf{q} \neq 0$ dans les directions $[0,0,1]$ et $[1,1,0]$. Comme présenté par exemple Figure 4.45(b) pour $\mathbf{Q}=(2.5,1.5,0)$, aucune différence n'est observée entre 2 K et 30 K.

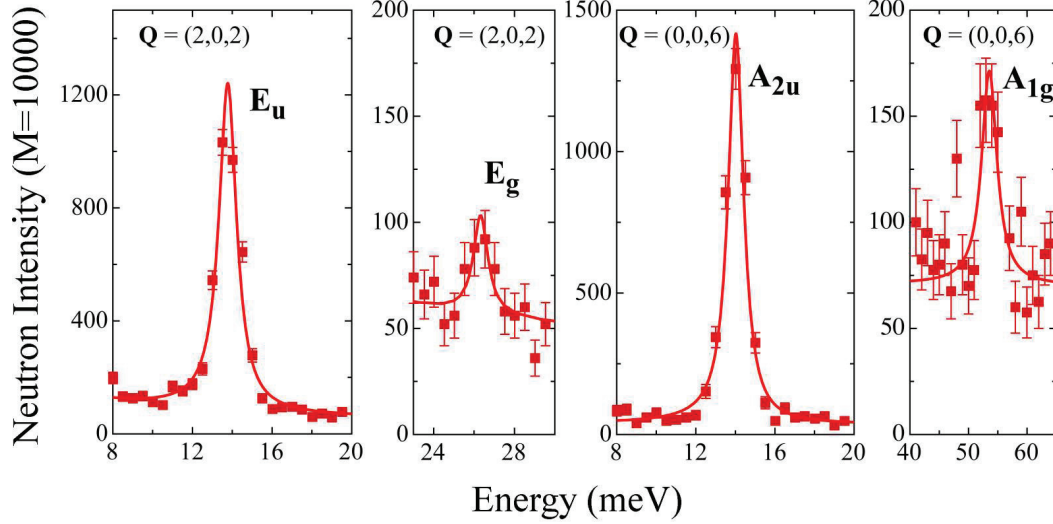


FIGURE 4.46 – Spectres de diffusion inélastique de neutrons au point Γ mesurés pour $\mathbf{Q}=(2, 0, 2)$ et $\mathbf{Q}=(0, 0, 6)$ à $T = 300K$. Les modes E_u et E_g ont été observés pour $\mathbf{Q}=(2, 0, 2)$ et les modes A_{2u} et A_{1g} pour $\mathbf{Q}=(0, 0, 6)$. L’intensité neutronique est donnée pour un flux incident normalisé (M) qui correspond à un temps de comptage d’environ 80s pour E_u , E_g , A_{2u} et 110s pour A_{1g} . Les lignes sont des fits de nos données avec un profil d’oscillateur harmonique [Panarin, 2011].

La Figure 4.46 montre les quatre modes de phonon E_u , E_g , A_{2u} et A_{1g} observés au point Γ par INS. Les énergies mesurées pour ces modes sont en accord avec celles obtenues par conductivité IR et spectroscopie Raman.

Suite aux résultats surprenant de Butch *et al.* [Butch, 2012], d’avantage d’efforts ont été portés sur l’étude des phonons dans la direction $[1,1,0]$. En effet, dans la Ref. [Butch, 2012], les auteurs rapportent la présence de ramollissements anormaux de deux modes de phonons optiques longitudinaux dans la direction $[1,1,0]$ (Cf. FIG. 4.47(b)).

La figure 4.47(a) présente les spectres de diffusion inélastique de neutrons mesurés à 2 K sur IN22 dans la direction $[h,h,0]$ pour $\mathbf{Q}=(2-\xi, 2-\xi, 0)$. Afin de s’assurer de la nature des pics observés, nous avons effectué des mesures sur IN22 avec des neutrons polarisés (parallèlement à \mathbf{Q}) au point X pour $\mathbf{Q}=(1.5, 1.5, 0)$ à 2 K (Cf. FIG. 4.48). Dans le canal de diffusion NSF un phonon est observé à environ 10 meV. Dans le canal de diffusion SF, la large et intense excitation mesurée à 8.7 meV correspond à une excitation magnétique déjà mesurée au point X [Broholm, 1991]. Nous avons suivi cette excitation magnétique jusqu’à $\xi=0.3$. Au delà, lorsqu’on se rapproche du point Γ , cette excitation devient trop large pour être observée clairement. Nous avons reporté ces résultats sur la dispersion figure 4.47(b), ainsi que les mesures de Butch *et al.* [Butch, 2012]. On constate immédiatement que la branche longitudinale optique inférieure vue par Butch *et al.* correspond en réalité à une

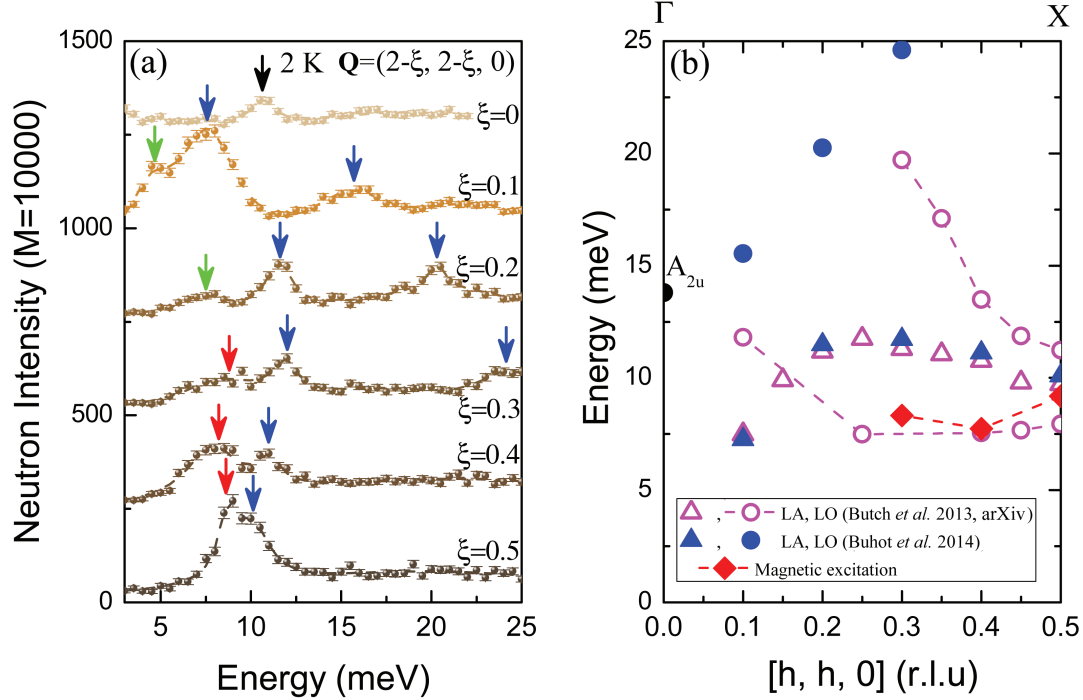


FIGURE 4.47 – (a) Spectres de diffusion inélastique de neutrons mesurés à 2 K sur IN22 dans la direction $[h, h, 0]$ pour $\mathbf{Q} = (2-\xi, 2-\xi, 0)$. Les flèches bleues, rouges, vertes et noires indiquent respectivement des modes de phonon longitudinaux, une excitation magnétique, une fuite d'un mode de phonon transverse et le mode de phonon A_{2u} au point Γ . L'intensité neutronique est donnée pour un flux incident normalisé (M) qui correspond à un temps de comptage d'environ 80s. (b) Courbe de dispersion des modes longitudinaux obtenus dans la direction $[h, h, 0]$. Nos données sont représentées en bleu (phonons) et rouge (excitation magnétique). Les données en rose correspondent aux modes de phonons longitudinaux rapportés par Butch *et al.* [Butch, 2012].

excitation magnétique⁶

La figure 4.49 résume toutes les dispersions phononiques et magnétiques que nous avons

6. Très récemment, Butch *et al.* ont publié une nouvelle étude des phonons et des excitations magnétiques de URu_2Si_2 par diffusion inélastique de neutrons [Butch, 2015]. La nature magnétique des excitations le long de la direction ΓX en dessous de 10 meV est confirmée par leur mesure de neutrons polarisés qui est en accord avec la notre. Désormais nos études sont en accord excepté pour les effets en température. En effet, Butch *et al.* reportent une inversion des branches le long de la direction $\Gamma\Sigma Z$. Dans cette région, nous mesurons la branche TO_1 à la même énergie de 13.8 meV à 300 K et 2 K alors que Butch *et al.* reportent un changement d'énergie de ~ 2 meV. Nous avons mesuré l'énergie de la branche LO_1 le long de la direction ΓZ à la position où ils observent un minimum. Nous mesurons celui-ci à la même énergie de 14.3 meV à 300 K, 60 K et 2 K. Nous ne pouvons pas faire de commentaire sur la branche LO_2 le long de ΓZ car nous ne la détectons pas. Enfin, au point Z, nous ne mesurons aucun changement en énergie de la branche TA entre 300 K et 2 K. Celle-ci reste identique à la valeur de 9.8 meV.

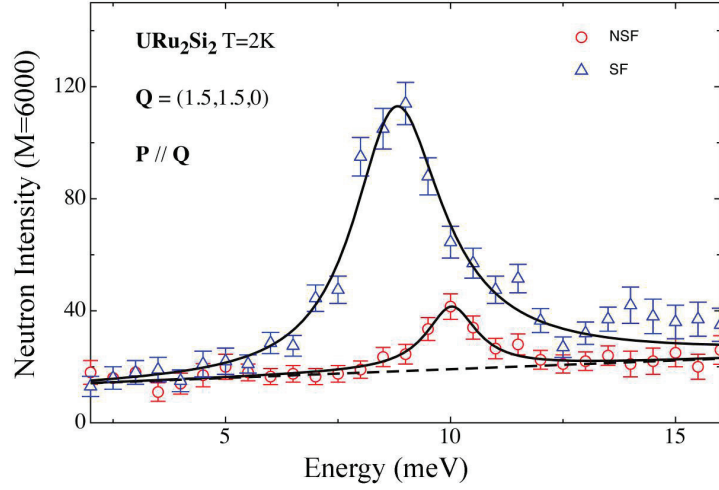


FIGURE 4.48 – Spectres de diffusion inélastique de neutrons polarisés pour $\mathbf{Q}=(1.5, 1.5, 0)$ dans les canaux Non Spin Flip (NSF) et Spin Flip (SF) à $T = 2$ K. Les lignes continues sont des fits de nos données avec un profil d'oscillateur harmonique amorti pour le phonon et avec un profil ω -Lorentzien pour l'excitation magnétique (pour plus de détails sur ce type de profil Cf. [Panarin, 2011]). La ligne discontinue indique le fond. L'intensité neutronique est donnée pour un flux incident normalisé (M) qui correspond à un temps de comptage d'environ 25min.

mesurées dans les directions $[1,0,0]$, $[0,0,1]$ and $[1,1,0]$. Comme nous n'avons pas observé de changements en température significatifs, nous avons reporté l'énergie moyenne sur toute les températures mesurées de chaque phonon.

D'autre part, nous n'avons observé aucune excitation magnétique dans la direction $[1,0,0]$ près du point Γ . Ce qui nous permet de penser que les excitations mesurées par Broholm [Broholm, 1991] dans cette zone de l'espace des k , sont probablement des modes de phonons optiques appartenant aux branches " E_u " ou " A_{2u} ".

Aucune anomalie particulière des branches de phonons n'est observée à proximité des points Q_0 et Q_1 où sont centrées les excitations magnétiques. Ainsi, aucun couplage magnéto-élastique fort n'est en jeu dans URu_2Si_2 .

4. ETUDE DU FERMION LOURD URU_2Si_2 PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

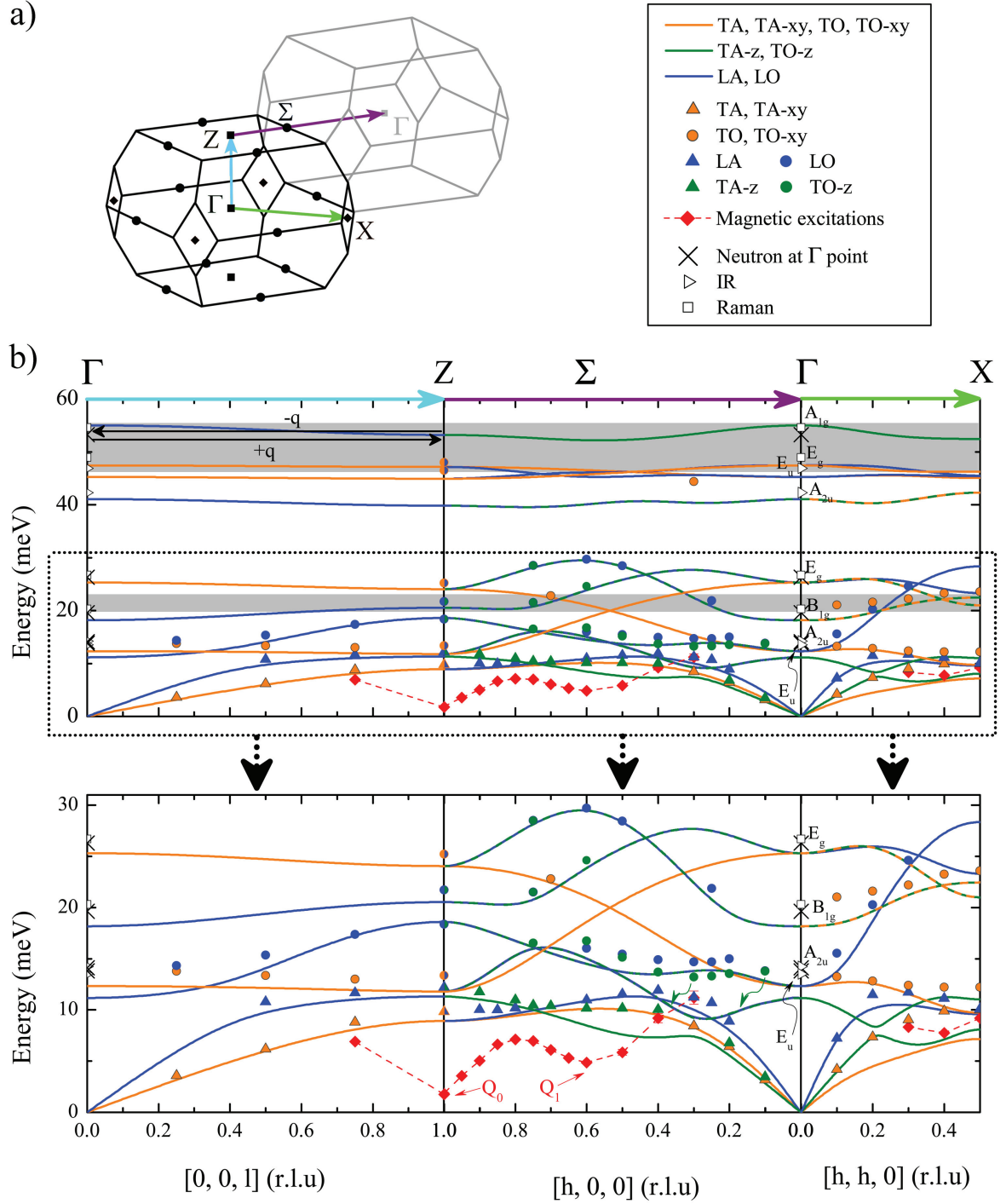


FIGURE 4.49 – a) Zone de Brillouin de la structure tétragonale centrée de URu_2Si_2 dans l'état paramagnétique. Les flèches indiquent les directions de dispersion de nos mesures inélastiques de neutrons. b) Dispersion des phonons et des excitations magnétiques (losanges rouges) dans la direction ΓZ ($[0,0,1]$), $\text{Z}\Sigma\Gamma$ ($[1,0,0]$) et ΓX ($[1,1,0]$). Les cercles et les triangles pleins correspondent à nos données obtenues par INS pour respectivement les branches de phonons optiques et acoustiques. Les symboles ouverts représentent les données obtenues en centre de zone. Les croix, les triangles et les carrés correspondent respectivement aux mesures neutrons, IR et Raman. Les lignes discontinues sont un guide pour les yeux pour la dispersion des excitations magnétiques. Les lignes continues correspondent à un calcul *ab initio* GGA de la dispersion des phonons incluant le couplage spin-orbite et de l'anharmonicité phononique ($u=0.06 \text{ \AA}$) (Cf. texte). Lorsque les courbes de dispersion possèdent un caractère mixte (par exemple, LO (en Γ) et TO-z (en Z) dans la direction $[1,0,0]$), la ligne continue est bicolore. La flèche noire indique le phonon $E_u(1)$ mesuré par IR au point Γ . Les flèches vertes indiquent la branche de dispersion calculée qui correspond aux points mesurés (points verts). Les zones grisées indiquent les plages d'énergie possibles pour les processus phononiques doubles observés en Raman (Cf. Section 4.4.3). Les deux flèches noires ($\pm\vec{q}$) dans la direction $[0,0,1]$ montrent une possible double excitation phononique sur la branche " A_{1g} ". Q_0 et Q_1 correspondent à des minima dans la dispersion magnétique, connus respectivement comme excitations commensurable et incommensurable.

Calcul de la dispersion des phonons

Les calcul *ab initio* de la dispersion des phonons ont été réalisés par P. Piekarczyk et D. Legut. Dans cette section, je présenterai les résultats importants issus de cette collaboration mais je n'aborderai pas en détail la partie technique du calcul. Pour obtenir plus de détails à ce sujet il faudra se reporter à la Ref. [Buhot, 2015] et les Refs. associées.

La dispersion des phonons a été obtenue en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT en Anglais) implémentée dans le programme VASP [Kresse, 1996]⁷, ainsi que la méthode directe [Parlinski, 1997, Parlinski, 2011]. Les calculs ont été effectués dans l'état fondamental paramagnétique à $T=0 \text{ K}$ avec et sans couplage spin-orbite (SOC en Anglais).

La nature des phonons optiques actifs par spectroscopie Raman et par conductivité optique infrarouge a déjà été décrite Section 4.2.2 (Cf. FIG. 4.31). Cependant, les calculs *ab initio* donnent plus de détails sur le caractère de ces vibrations atomiques, en particulier sur les intensités atomiques de chaque branche de phonon au point Γ (Cf. Table 4.5). Dans ce cas l'intensité atomique fait référence au carré de l'amplitude de vibration de chaque atome pour un mode donné. Ceci est relativement pratique dans le cas des phonons polaires (u) observable par conductivité IR. En effet, en principe ces modes mettent en jeu le mouvement de tous les atomes. Le calcul des intensités atomique au point Γ montre qu'en pratique les modes de basse énergie $A_{2u}(1)$ et $E_u(1)$ impliquent principalement le mouvement des atomes d'U et de Ru, alors que les modes de haute énergie $A_{2u}(2)$ et $E_u(2)$ mettent en jeu principalement le mouvement des atomes de Si et légèrement celui des atomes de Ru. Sur la Figure

7. Pour obtenir plus de détails à propos du programme VASP, consulter en ligne : <http://www.vasp.at/>

4. ETUDE DU FERMION LOURD URU₂S₂ PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

4.31, nous avons reporté les mouvements atomiques très faibles en rouge.

Modes de phonons en Γ	E mesurée par			E calculée	Intensités atomiques		
	Raman	IR	Neutron		U	Ru	Si
A_{2u}	/	114.8	111.2	90.1 (84.7)	0.52	0.42	0.06
E_u	/	109.1	113.6	99.5 (101.6)	0.52	0.42	0.06
B_{1g}	163.6	/	158.1 (fuite)	146.7 (144.2)	0	1.00	0.00
E_g	215.1	/	212.0	204.3 (206.6)	0	0.74	0.26
A_{2u}	/	340.8	/	331.5 (331.3)	0	0.17	0.83
E_u	/	378.6	/	365.3 (364.2)	0	0.17	0.83
E_g	394.1	/	/	382.9(382.7)	0	0.26	0.74
A_{1g}	439.7	/	429.1	443.9 (459.7)	0	0.00	1.00

TABLE 4.5 – Energies des phonons E (en cm^{-1}) dans URu₂Si₂ au point Γ obtenues par nos mesures Raman, infrarouge et neutrons à basse température, et par nos calculs *ab initio* à 0 K. Les énergies reportées ont été calculées avec $u=0.06 \text{ \AA}$ et le couplage spin-orbite. Les énergies calculées avec $u=0.06 \text{ \AA}$ et sans le couplage spin-orbite sont entre parenthèses. Dans la partie droite du tableau sont reportées les intensités atomiques calculées avec $u=0.06 \text{ \AA}$ et le couplage spin-orbite pour chaque mode au point Γ .

Afin de sonder de possibles effets de l'anharmonicité, deux différents paramètres de déplacement ont été testés, $u = 0.03 \text{ \AA}$ et $u = 0.06 \text{ \AA}$. Cette dernière a déjà fait ses preuves lors de l'étude d'effet anharmonique dans la magnétite [Hoesch, 2013]. Les résultats obtenus pour $u = 0.03 \text{ \AA}$ et $u = 0.06 \text{ \AA}$ sont présentés Figure 4.50. Au lieu d'observer un ramollissement des phonons comme attendu typiquement pour un potentiel anharmonique, nous observons une augmentation de l'énergie des phonons pour la plus grande valeur de u . Cet effet est plus important pour la branche TA-z et la branche TO, la plus basse en énergie, dans les directions ΓX et $\Gamma \Sigma Z$, et pour la branche TA-xy dans la direction ΓZ . Au point Γ , les deux modes infrarouges A_{2u} et E_u sont décalés respectivement de +7% et +3%. Les énergies des autres modes dépendent peu de la valeur de u .

Afin d'analyser les effets du couplage spin-orbite, nous comparons aussi Figure 4.50 la dispersion obtenue pour $u = 0.06 \text{ \AA}$ avec et sans couplage spin-orbite. Un effet important est observé pour le mode A_{2u} qui durcit de 6.5% sous l'influence du couplage spin-orbite. Par ailleurs, il est intéressant de noter que les modes qui sont le plus affectés par le couplage spin-orbite, sont aussi les modes les plus dépendant de u et ceux qui sont le plus en désaccord avec nos mesures neutrons (Cf. FIG 4.49 et Table 4.5). Les résultats obtenus pour $u = 0.06 \text{ \AA}$ et le couplage spin-orbite sont légèrement plus près de nos points expérimentaux que ceux obtenus pour les autres calculs. Ce sont ces résultats qui sont reportés sur la Figure 4.49.

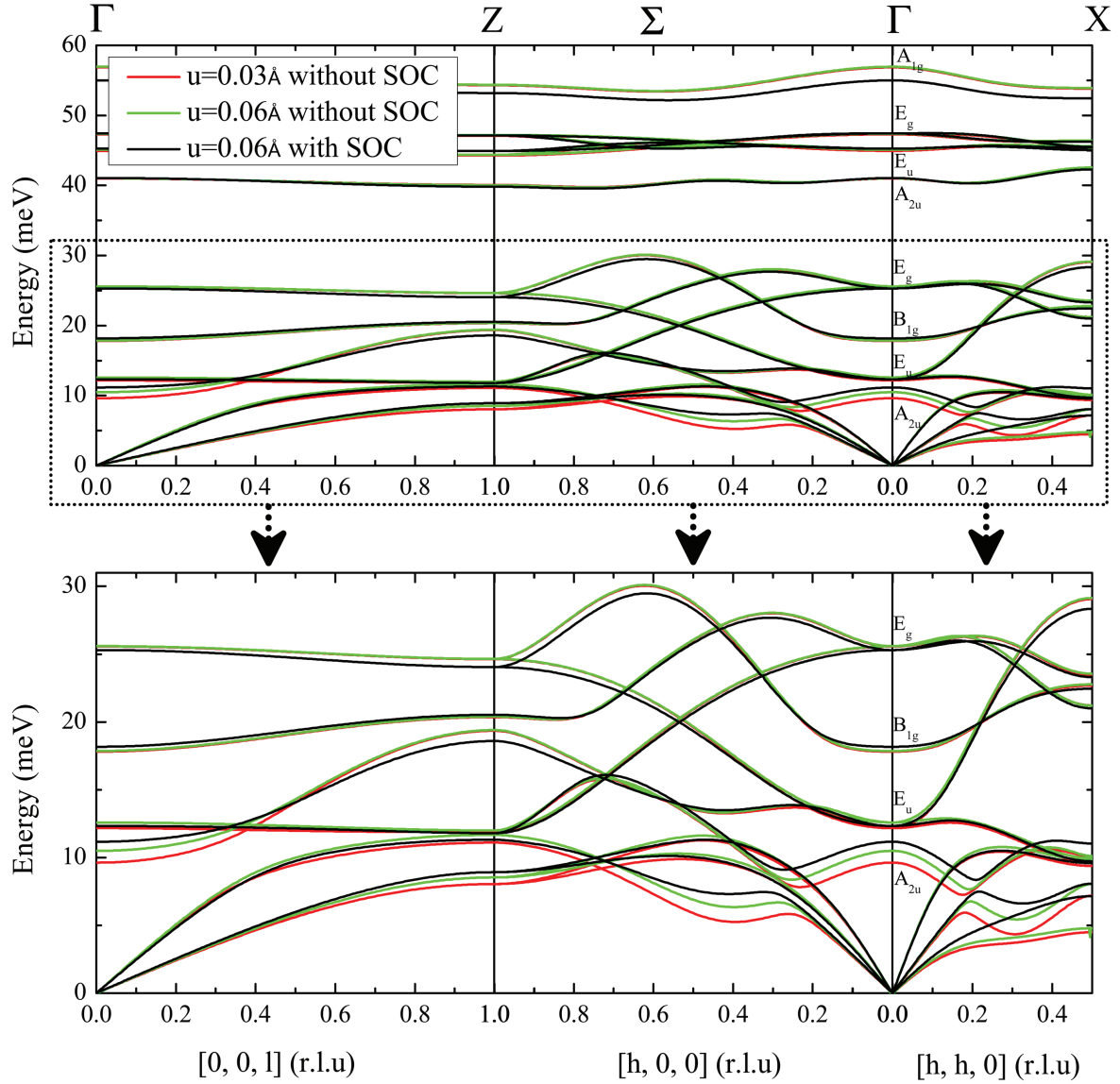


FIGURE 4.50 – Calcul *Ab initio* de la dispersion des phonons dans les directions ΓZ , $\Gamma\Sigma Z$ et ΓX à 0 K. Le paramètre u fixe le déplacement des atomes. L'augmentation du paramètre u de 0.03\AA (ligne rouge) à 0.06\AA (ligne verte) est utilisée pour sonder les effets d'anharmonicité. La courbe noire montre le calcul avec le couplage spin-orbite (SOC).

4.4.6 Etude des phonons dans URu_2Si_2 : Conclusion et Perspectives

Par spectroscopie Raman, conductivité IR et diffusion inélastique de neutrons, nous avons mesuré pour la première fois tous les modes optiques du centre de la zone de Brillouin et presque toutes les branches de dispersion des modes acoustiques et optiques en dessous de 30 meV dans les directions principales de la zone de Brillouin. Nous avons de surcroît étudié leur dépendance en température.

Aucun effet particulier n'a été détecté au passage dans la phase d'ordre caché, excepté une modification de la forme Fano du phonon $E_u(2)$ qui semble être couplé aux charges électroniques. Nous attribuons cet effet à la perte de porteurs de charges à l'entrée dans l'ordre caché. Par ailleurs, aucun splitting, ni nouveau mode de phonon n'est observé à T_0 comme on pourrait s'attendre d'après les travaux de Harima. Cependant, ces effets sont peut-être trop petits pour être observés. Un calcul des phonons prenant en compte un ordre précis à T_0 pourrait nous renseigner quantitativement sur ce qui est mesurable ou non.

Les principaux effets que nous avons observés se produisent à l'entrée de la phase Kondo et à l'intérieur. Nous avons détecté un ramollissement du phonon B_{1g} en dessous de ~ 100 K. Ce résultat ainsi qu'un ramollissement similaire d'une constante élastique observé auparavant par des mesures d'ultrasons, suggèrent la présence d'une instabilité orthorhombique dans le régime Kondo. Le crossover Kondo impacte aussi les modes de phonons polaires $E_u(1)$ et $A_{2u}(2)$. Ces deux modes présentent une forme Fano mais un comportement opposé, le mode $A_{2u}(2)$ perd sa forme Fano en dessous de 150 K alors que le mode $E_u(1)$ devient Fano en dessous de 100 K. Nous pensons que ces comportements opposés résultent d'une forte anisotropie de la Physique de Kondo dans l'espace réciproque. Il apparaît très clairement qu'un couplage électron-phonon complexe, en lien avec la physique de Kondo, soit en jeu dans URu_2Si_2 .

Grâce à notre mesure complète de la dispersion phononique et magnétique, nous pouvons affirmer qu'il n'y a pas de fort couplage magnéto-élastique dans URu_2Si_2 . Grâce à notre mesure de diffusion inélastique de neutrons polarisés, nous avons pu distinguer les modes phononiques des modes magnétiques à proximité des points X et Γ de la zone de Brillouin, clarifiant ainsi les mesures précédentes [Broholm, 1987, Butch, 2012].

Notre calcul *ab initio* de la dispersion des phonons nous a permis une analyse détaillée des phonons au centre et le long des directions principales de la zone de Brillouin. Pour la plupart des branches, un bon accord est obtenu entre théorie et expérience. Les différences observées pour les modes de basse énergie TA et TO, se propageant dans le plan (a, b) , peuvent être dues à des effets additionnels dont nous n'avons pas tenu compte comme de fortes corrélations électroniques, des interactions magnétiques ou des effets relativistes.

4.5 Anisotropie du gap Kondo dans URu₂Si₂ révélée par spectroscopie Raman

Notre étude des phonons dans URu₂Si₂ semble indiquer une forte anisotropie de la physique de Kondo dans l'espace réciproque. L'impact de l'anisotropie de l'effet Kondo, et particulièrement la présence de nœuds dans l'espace des k , dans les systèmes à fermion lourds métalliques a déjà fait l'objet d'études théoriques [Weber, 2008]. Très peu d'études expérimentales abordent cette question. La spectroscopie Raman à travers l'influence des vertex Raman est en mesure d'apporter des informations sur l'anisotropie Kondo. Jusqu'à ce jour, bien que des gaps Kondo aient été discutés dans des systèmes Kondo isolants [Nyhus, 1995, Nyhus, 1997], aucune de ces études ne montre d'effet de la symétrie et donc ne fait état de l'anisotropie du gap Kondo. Quant aux systèmes Kondo métalliques, aucune étude ne reporte l'existence d'un gap Kondo.

Dans cette partie, nous présentons la première observation par spectroscopie Raman d'un gap Kondo dans un système métallique : URu₂Si₂. Le gap Kondo de URu₂Si₂ n'avait été observé optiquement que par conductivité optique IR [Bonn, 1988, Nagel, 2012, Guo, 2012, Levallois, 2011] (Cf. FIG. 4.3).

4.5.1 Etude Raman du gap Kondo

Nous avons sondé le continuum électronique d'URu₂Si₂ par spectroscopie Raman sur de larges plages d'énergie dans toutes les symétries. Pour ce faire, nous avons utilisé nos spectromètres T64000 en configuration simple (Cf. Chapitre 2).

Les Figures 4.51 a) et b) montrent les spectres Raman mesurés dans la symétrie E_g à respectivement, 532 nm et 647 nm. Tous ces spectres ont été réalisés avec des échantillons d'URu₂Si₂ polis. Nous observons une déplétion dans le continuum électronique en dessous de 700 cm⁻¹ soit environ 90 meV. Cette déplétion qui intervient en dessous de 80 K est observée aussi bien à 532 nm qu'à 647 nm. Comme dans le rouge la longueur de pénétration de la lumière dans le composé est plus importante, nous en concluons que cette déplétion n'est pas un effet de surface, mais bien un effet "bulk" intrinsèque d'URu₂Si₂. La concomitance de cette déplétion avec la température d'établissement du régime de cohérence Kondo, suggère vivement que cette déplétion est directement liée au gap Kondo. En outre, celle-ci est très similaire au gap Kondo observé en conductivité optique, mesuré en dessous de 500 cm⁻¹ [Bonn, 1988, Nagel, 2012, Guo, 2012, Levallois, 2011] (Cf. FIG. 4.3).

Nous voyons aussi une large bosse centrée autour de 200 cm⁻¹ qui est une contribution électronique extrinsèque certainement liée à la qualité de surface. En effet, cette bosse est moins intense à 647 nm qu'à 532 nm et elle est très faible pour les échantillons clivés. De plus, elle n'a pas de dépendance particulière en température.

Une déplétion est également observée en dessous de 700 cm⁻¹ dans la symétrie A_{1g} (Cf. FIG. 4.52 a)), mais cette fois dès 300 K. Nous avons vérifié la présence de cette déplétion à 647 nm, bien que nos spectres bruts soient très bruités en raison d'un signal Raman beaucoup plus faible dans le rouge, on observe une légère déplétion du continuum électronique en dessous de

4. ETUDE DU FERMION LOURD URU₂SI₂ PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

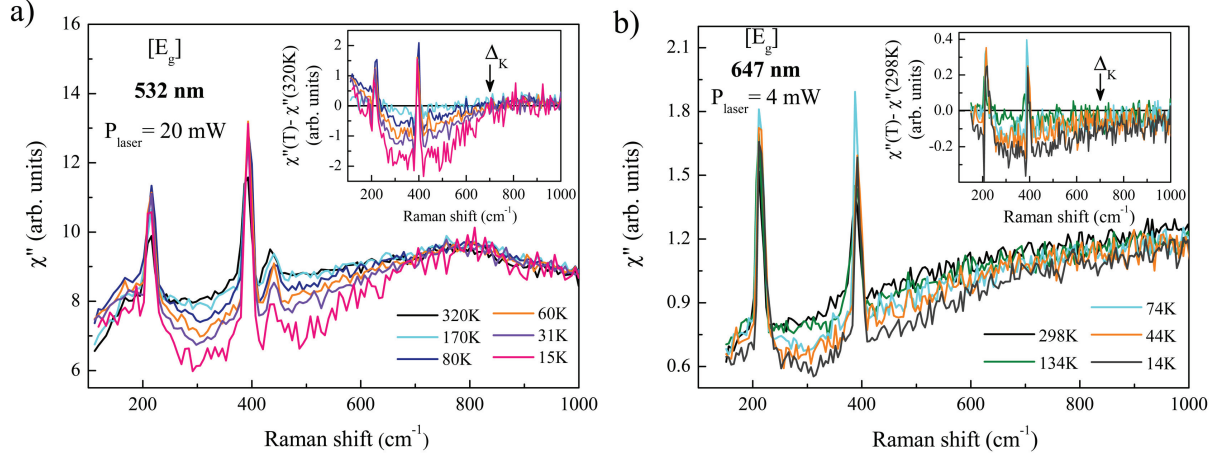


FIGURE 4.51 – Spectres Raman dans la symétrie E_g à différentes températures mesurés à 532 nm a) et 647 nm b). Le spectre à 15 K à 532 nm est normalisé, il a été réalisé avec une puissance laser de 2 mW. Les inserts montrent les réponses Raman à chaque température auxquelles ont été soustraites les réponses à température ambiante. Les flèches noires indiquent approximativement l'énergie de fermeture du gap Kondo Δ_K . Tous les spectres ont été réalisés avec des échantillons d'URu₂Si₂ polis. Toutes les températures reportées sont corrigées de l'échauffement laser.

500 cm⁻¹ (Cf. FIG. 4.52 b)). La même observation a été faite à 532 nm mais cette fois avec un échantillon poli (Cf. FIG. 4.52 c)). Cette déplétion est bien un effet intrinsèque. De plus, l'observation du même effet en A_{1g} sur les échantillons polis et clivés confirme que les effets observés en E_g sur des échantillons polis sont très vraisemblablement aussi intrinsèques.

Enfin, comme le montre la Figure 4.53, aucune déplétion n'émerge de notre bruit de mesure dans toutes les autres symétries, à savoir B_{1g} et B_{2g} (la symétrie A_{2g} est plus complexe et est traitée dans la section 4.3).

L'énergie du gap que l'on observe de ~ 90 meV est grande par rapport à celle du gap Kondo de 11 meV mesurée par photoémission résolue en angle (ARPES) au point X de l'espace réciproque [Boariu, 2013]. L'énergie du gap relevée en ARPES correspond au minimum entre deux bandes autour du niveau de Fermi, alors que les transitions électroniques optiques qui sont verticales ($\vec{q}=0$) font certainement intervenir des états plus éloignés du niveau de Fermi. Cela pourrait expliquer cette différence. L'établissement du réseau Kondo en dessous de 120 K a aussi été mis en évidence par des mesures de spectroscopie à effet tunnel (STM) [Aynajian, 2010, Schmidt, 2010].

Dans le modèle du réseau d'Anderson à une dimension, l'énergie du gap d'hybridation et la température d'hybridation Kondo sont reliées par la relation $\Delta \sim 8k_B T^*$ [Nyhus, 1997]. Dans URu₂Si₂, par Raman, nous mesurons un gap $\Delta \sim 700$ cm⁻¹, ce qui nous permet d'estimer $T^* \sim 139$ K. Cette valeur est en bon accord avec la température de cohérence relevée par d'autres techniques, située entre 70 et 120 K.

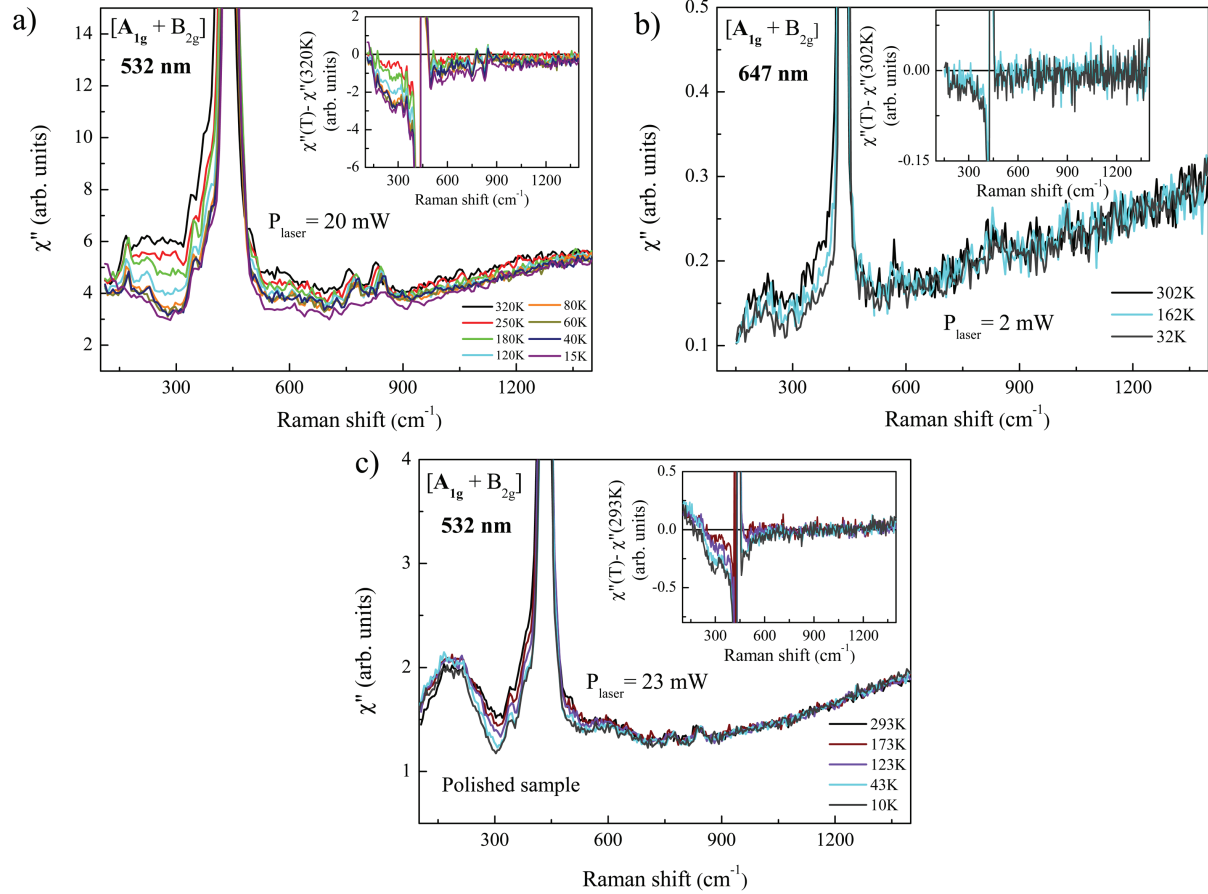


FIGURE 4.52 – Spectres Raman dans la symétrie $A_{1g} + B_{2g}$ à différentes températures réalisés à 532 nm a) et 647 nm b) avec des échantillons d' URu_2Si_2 fraîchement clivés et à 532 nm avec un échantillon poli c). Les inserts montrent les réponses Raman à chaque température auxquelles ont été soustraites les réponses à température ambiante. Les spectres à 15 K et 10 K à 532 nm sont normalisés, ils ont été réalisés avec une puissance laser de 2 mW. Toutes les températures reportées sont corrigées de l'échauffement laser.

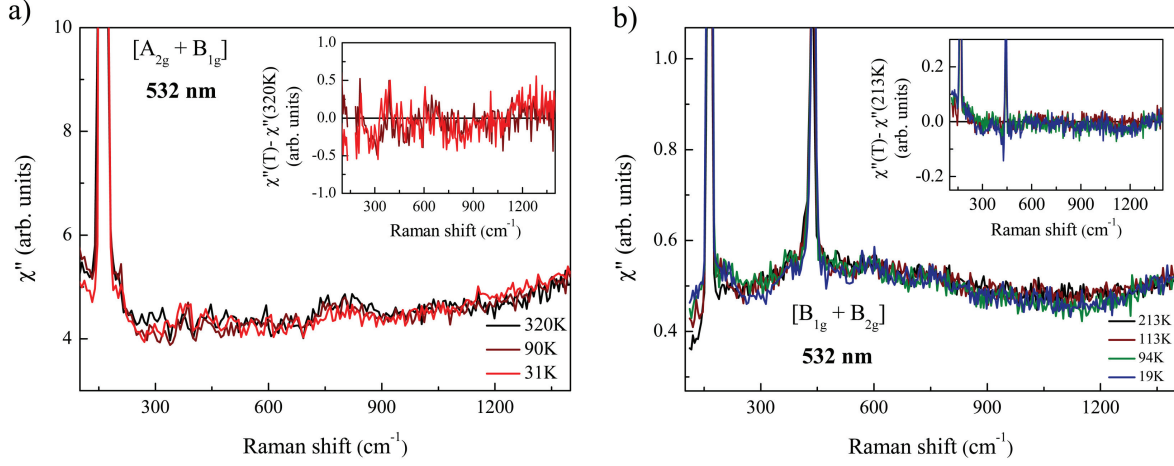


FIGURE 4.53 – Spectres Raman dans les symétries $A_{2g} + B_{1g}$ a) et $B_{1g} + B_{2g}$ b) à différentes températures réalisés à 532 nm avec des échantillons d'URu₂Si₂ fraîchement clivés. Les inserts montrent les réponses Raman à chaque température auxquelles ont été soustraites les réponses à haute température.

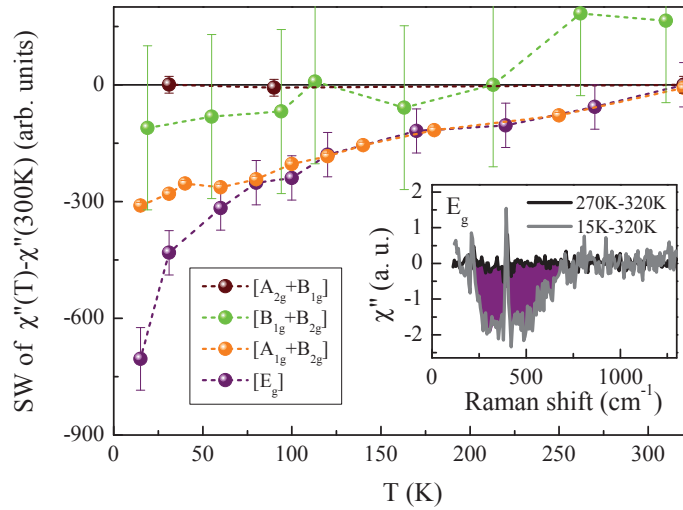


FIGURE 4.54 – Dépendance en température des poids spectraux normalisés des soustractions des réponses Raman $\chi''(T) - \chi''(T_{\text{ambiante}})$ dans les symétries $[A_{2g} + B_{1g}]$, $[B_{1g} + B_{2g}]$, $[A_{1g} + B_{2g}]$ et $[E_g]$. L'insert montre un exemple : le poids spectral (en violet) extrait dans la symétrie E_g à 15K. Les poids spectraux extraits pour chaque symétrie ont été normalisés par rapport à l'intensité des phonons.

Afin de comparer l'intensité des déplétions observées en A_{1g} et E_g entre elles et avec le bruit de mesure, nous avons intégré les différences entre nos spectres présentées dans les inserts des Figures 4.51, 4.52 et 4.53 à 532 nm. Un exemple d'intégration est présenté dans l'insert de la Figure 4.54. Au préalable, les intensités des spectres ont été normalisées entre elles en comparant l'intensité des phonons dans chaque symétrie lorsque que cela était possible. Dans le cas contraire, nous avons considéré que deux symétries différentes pouvaient directement être comparées entre elles à condition qu'elles aient été obtenues dans les mêmes conditions expérimentales (autre la polarisation).

Les intensités ainsi comparables entre elles sont reportées Figure 4.54 avec leurs incertitudes respectives. Dans les symétries $[A_{2g} + B_{1g}]$ et $[B_{1g} + B_{2g}]$, nous n'observons pas de déplétion. On note toutefois que l'incertitude de mesure dans la symétrie $[B_{1g} + B_{2g}]$ est élevée, laissant en doute quant à la réponse dans la symétrie B_{2g} . Les déplétions en A_{1g} et E_g sont équivalentes de 300 K à 80 K. En dessous la déplétion en E_g s'accroît nettement. Deux échelles de température sont clairement mises en évidence, l'une à 70 K et l'autre à 300 K ou plus. La première correspond à la température de cohérence vue par exemple en résistivité [Palstra, 1986a]. La deuxième pourrait être directement liée à la température de Kondo "haute" estimée à ~ 370 K [Schoenes, 1987]. Cette température de Kondo "haute" correspond à la formation de singulets localisés. On note que les échelles d'énergie sont similaires ($\sim 600 \text{ cm}^{-1}$) alors qu'il y a un facteur 4 entre les deux échelles de températures. Enfin, aucune observation sur la physique Kondo n'est faite dans la symétrie A_{2g} , symétrie pourtant caractéristique de l'ordre caché (Cf. 4.3). Ceci montre qu'au moins en spectroscopie Raman il n'y a pas de lien direct entre physique Kondo et ordre caché, rien ne montre que ce premier est précurseur de ce dernier.

4.5.2 Calcul des vertex Raman dans la phase Kondo

Afin de faire le lien avec la physique Kondo dans l'espace des k et nos résultats en fonction de la symétrie, nous avons calculé l'intensité des vertex Raman dans toutes les symétries pour URu_2Si_2 (Cf. Chapitre 1), en collaboration avec S. Burdin et X. Montiel. L'objectif était de confirmer que les vertex les plus intenses dans la phase Kondo correspondaient bien aux symétries E_g et A_{1g} pour lesquelles nous observons en Raman l'ouverture de gaps Kondo. De plus, les vertex Raman sont en mesure d'apporter des informations sur les régions de l'espace réciproque sensibles à la physique Kondo, là où les vertex E_g et A_{1g} sont les plus intenses.

Ce calcul numérique des vertex Raman a été réalisé dans le cadre de l'approximation de la masse effective (Cf. Chapitre 1) en prenant en compte à la fois les transitions intra et inter-bandes [Valenzuela, 2013]. Pour reproduire la surface de Fermi de URu_2Si_2 , X. Montiel a utilisé le modèle des liaisons fortes développé par Rau *et al.* [Rau, 2012]. Ce modèle a été développé en considérant une configuration $5f^2$ pour les électrons de l'uranium. Cependant, dans ce modèle les effets localisés du champ cristallin ont été traités à partir d'une configuration effective $5f^1$. Le couplage spin-orbite lève la dégénérescence entre les états $J = \frac{5}{2}$ et $J = \frac{7}{2}$. Le niveau excité $J = \frac{7}{2}$ qui n'est accessible qu'à très haute énergie est négligé. Le niveau $J = \frac{5}{2}$ est quant à lui splitté en trois doublets de Kramer sous l'action du champ

4. ETUDE DU FERMION LOURD URU₂S₂ PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

cristallin, comme $\Gamma_{5/2} = \Gamma_7^{(1)} \oplus \Gamma_7^{(2)} \oplus \Gamma_6$. Ces doublets sont définis comme :

$$\begin{aligned}\Gamma_7^{(1)} &= \cos(\theta)f_{\pm\frac{5}{2}} + \sin(\theta)f_{\mp\frac{3}{2}} \\ \Gamma_7^{(2)} &= -\sin(\theta)f_{\pm\frac{5}{2}} + \cos(\theta)f_{\mp\frac{3}{2}} \\ \Gamma_6 &= f_{\pm\frac{1}{2}}\end{aligned}\tag{4.12}$$

où $f_{\pm\frac{5}{2}}$, $f_{\mp\frac{3}{2}}$ et $f_{\pm\frac{1}{2}}$ sont les états propres de J_z . θ est défini en fonction de la force relative du champ cristallin [Thalmeier, 2011].

Pour simplifier davantage le modèle, Rau néglige la bande Γ_6 . Seules les deux bandes doublement dégénérées $\Gamma_7^{(1)}$ et $\Gamma_7^{(2)}$ contribuent à la surface de Fermi. Ce modèle relativement simple permet de reproduire les surfaces de Fermi principales dans la phase paramagnétique, c'est-à-dire les surfaces autour des points Γ et Z . Les petites poches à proximité du point Σ ne sont pas reproduites par ce modèle [Oppeneer, 2010](Cf. FIG. 4.55).

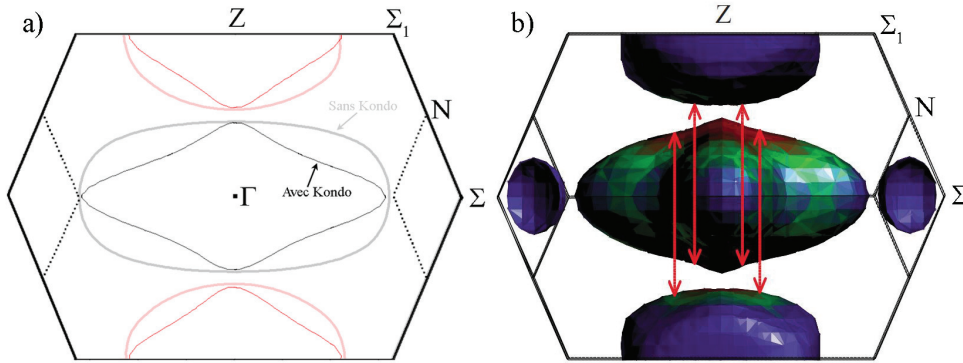


FIGURE 4.55 – a) Coupe dans le plan réciproque (k_x, k_z) des surfaces de Fermi $\Gamma_7^{(1)}$ (en noir) et $\Gamma_7^{(2)}$ (en rouge) calculé par X. Montiel grâce au modèle des liaisons fortes développé par Rau [Rau, 2012]. b) Vue de côté de la surface de Fermi de URu₂Si₂ dans la phase PM le long de l'axe k_x [Oppeneer, 2010]. Les flèches rouges correspondent au vecteur de "nesting" Q_0 qui relie les feuillet principaux.

L'hybridation Kondo est contrôlée par un terme de saut (t_{12}) entre l'atome d'uranium au centre de la structure tétragonale centrée et ceux sur les coins. Dans l'état paramagnétique sans hybridation, ce terme de saut est nul. Comme le montre la Figure 4.56 a), ce terme ne modifie la dispersion électronique qu'autour du point N . Afin de se repérer plus facilement dans l'espace des k la première zone de Brillouin a été reportée Figure 4.56 b).

La valeurs des vertex Raman calculés au niveau de Fermi dans la phase Kondo sont représentés dans les symétries E_g , A_{1g} , B_{1g} et B_{2g} sur la Figure 4.57. Nous observons des vertex Raman intenses dans la symétries E_g pour des transitions inter-bandes et dans la symétrie A_{1g} pour des transitions intra-bande. L'intensité des vertex intra et inter-bandes dans les symétries B_{1g} et B_{2g} est très faible. Le vertex E_g inter-bandes est intense dans les

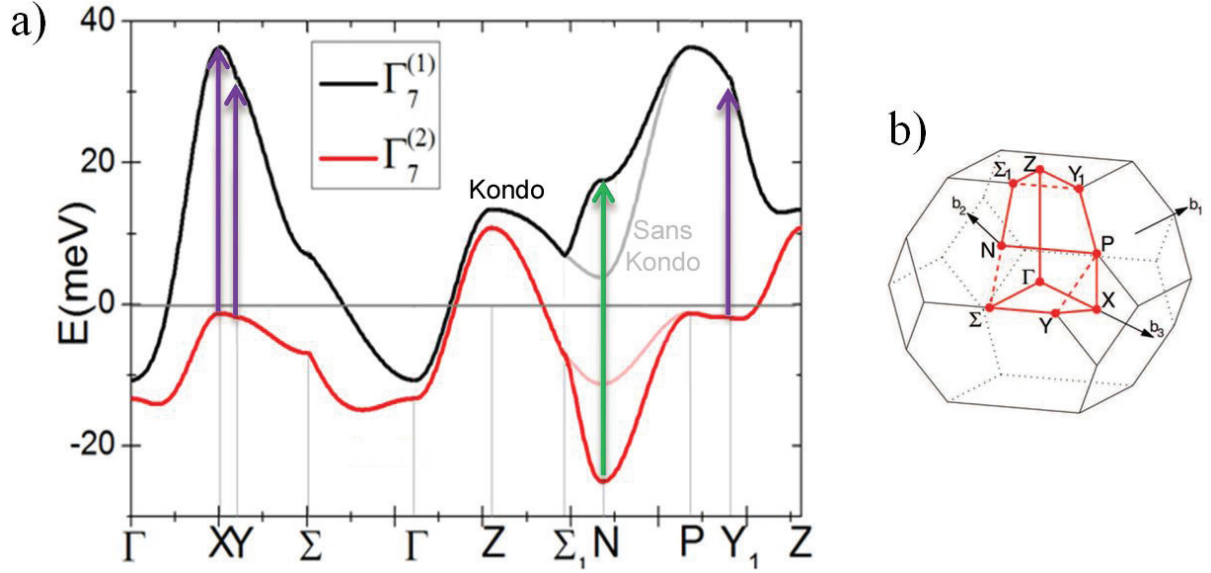


FIGURE 4.56 – a) Dispersion des bandes électronique $\Gamma_7^{(1)}$ et $\Gamma_7^{(2)}$ calculée par X. Montiel grâce au modèle des liaisons fortes développé par Rau [Rau, 2012]. En foncé, la dispersion électronique dans la phase Kondo (terme de saut entre les atomes d'uranium premiers voisins $t_{12} = 0.7$). En clair, la dispersion électronique dans la phase paramagnétique sans hybridation Kondo (terme de saut $t_{12} = 0$). Les flèches violettes et vertes indiquent respectivement les transitions inter-bandes E_g et A_{1g} aux endroits de l'espace réciproque où elles fournissent les vertex Raman les plus intenses. b) Zone de Brillouin de la phase paramagnétique.

directions XY et Y_1 et le vertex A_{1g} intra-bande est relativement homogène dans toutes les directions. Le vertex A_{1g} inter-bande est intense uniquement dans la direction N . Les flèches violettes et vertes sur la Figure 4.56 a) indiquent respectivement les transitions inter-bandes E_g et A_{1g} aux positions de l'espace réciproque où les vertex Raman inter-bandes sont les plus intenses.

Cette première approche de la physique Kondo par spectroscopie Raman montre un accord intéressant entre résultats expérimentaux et calculs théoriques. Les vertex Raman sont effectivement très faibles dans les deux symétries où nous n'observons aucune déplétion, à savoir B_{1g} et B_{2g} . En outre, l'échelle d'énergie des transitions interbandes calculée de 40 meV (Cf. FIG. 4.56) dans les symétries E_g et A_{1g} est cohérente avec la valeur de la déplétion qui s'étend jusqu'à $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$. On peut aller plus loin en disant que l'hybridation Kondo vue en Raman dans la symétrie E_g serait connecté à la région XY et/ou Y_1 de la surface de Fermi, là où le vertex E_g inter-bandes est fort. Il est clair cependant que à ces lieux là dans l'espace des k , l'effet Kondo calculé n'affecte pas la forme des bandes électroniques. Il est aussi tentant de dire que la réponse Raman interbandes en A_{1g} capte la physique Kondo car le vertex est le plus intense autour du point N , là où les bandes sont fortement affectées par l'hybridation. Cependant, X. Montiel a tenté de calculer la réponse Raman avec et sans

4. ETUDE DU FERMION LOURD URU_2SI_2 PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

hybridation mais le résultat n'était pas concluant car la réponse Raman augmentait avec l'hybridation, alors que nous observons une dépletion. Ce modèle a ses limites et reproduire la réponse Raman complète, notamment la physique Kondo à deux échelles de température, nécessiterait d'aller au-delà.

Enfin, nous rappelons que ce calcul dans le cadre de l'approximation de la masse effective ne peut reproduire un vertex non nul en A_{2g} (Cf. Chapitre 1).

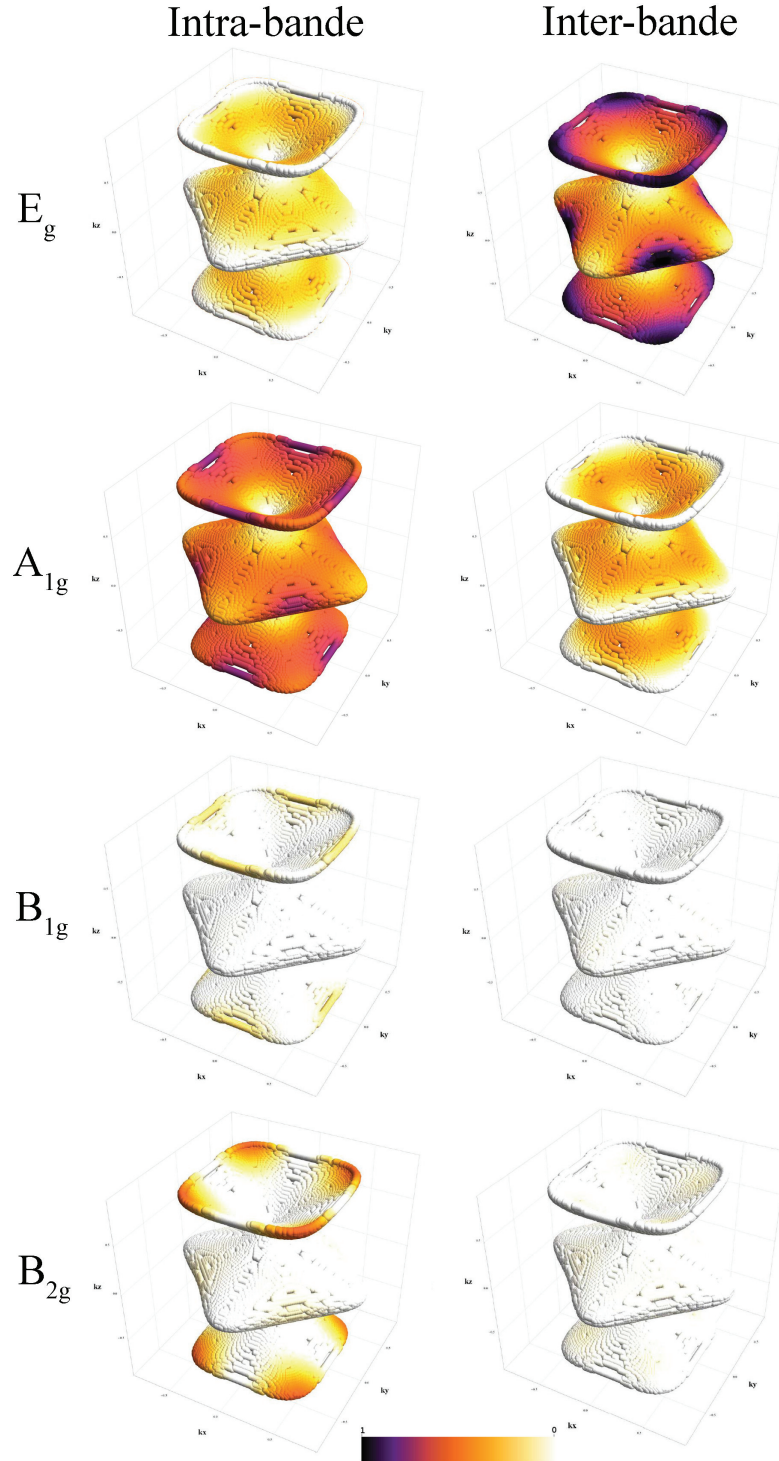


FIGURE 4.57 – Vertex Raman intra et inter-bandes calculés par X. Montiel dans l’approximation de la masse effective pour les symétries E_g , A_{1g} , B_{1g} et B_{2g} . Les vertex sont normalisés par le E_g inter-bande qui présente l’intensité absolue la plus grande. Les zones où l’intensité du vertex Raman est maximum sont représentées en noir. Les zones en blanc indiquent que le vertex est nul.

4.5.3 Etude du gap Kondo dans URu_2Si_2 : Conclusion et perspectives

Par spectroscopie Raman, nous observons un gap dans URu_2Si_2 en dessous de 700 cm^{-1} lié à la physique de Kondo. Celui-ci apparaît en dessous de 100 K dans la symétrie E_g , il est très probablement lié à l'établissement du réseau cohérent Kondo. De plus, nous observons une déplétion linéaire du continuum électronique dès 300 K dans les symétries E_g et A_{1g} . Cette déplétion semble pouvoir être connectée à la température "haute" de Kondo qui correspond à la formation de singulets Kondo localisés, cependant il peut s'agir aussi d'un autre type de diffusion incohérente, la question reste ouverte. Deux échelles de température sont clairement observées et uniquement dans les symétries E_g et A_{1g} . C'est la première observation d'un gap Kondo en Raman dans un système métallique et la première observation par spectroscopie optique d'une dépendance en symétrie du gap dans un système Kondo. Ce dernier résultat montre clairement que l'effet Kondo est anisotrope dans URu_2Si_2 , résultat qu'il serait intéressant de généraliser à d'autres systèmes Kondo. En outre, cela permet, grâce au calcul des vertex Raman, d'apporter de nouvelles informations sur la localisation de la physique de Kondo dans l'espace réciproque. Enfin, notre étude montre qu'aucun lien direct entre physique Kondo et ordre caché ne peut être fait par spectroscopie Raman.

4.6 Conclusion générale sur l'étude de URu₂Si₂

Nous avons réalisé une étude exhaustive du fermion lourd URu₂Si₂. En effet, nous avons étudié l'évolution du continuum électronique par spectroscopie Raman de 300 K à 2 K, ce qui nous a permis d'observer de nouvelles signatures Raman de la phase d'ordre caché et de la physique Kondo. De plus, nous avons aussi étudié les phonons de URu₂Si₂ par spectroscopie Raman, conductivité IR et diffusion neutronique de 300 K à 2 K. Dans cette conclusion générale, nous allons synthétiser point par point nos différents résultats concernant la phase d'ordre caché d'une part et la physique Kondo d'autre part.

Dans la phase d'ordre caché...

- Deux nouvelles signatures Raman de la phase d'ordre caché sont observées : une excitation étroite à 14 cm⁻¹ et un gap de basse énergie à ~ 55 cm⁻¹, et ce, uniquement dans la symétrie A_{2g}. Cette découverte majeure impose de nouvelles contraintes sur les théories de l'ordre caché à venir en raison des particularités de la symétrie A_{2g}. A plus haute température, nous confirmons la présence d'une excitation quasi-élastique de même symétrie.
- Il se peut que le paramètre d'ordre de la phase d'ordre caché ait la symétrie A_{2g} **mais ce n'est pas nécessaire !**
- L'excitation étroite observée à 14 cm⁻¹ possède les mêmes caractéristiques (énergie, largeur vs. température) que l'excitation magnétique Q₀ vue par diffusion inélastique de neutrons. Ce résultat est une nouvelle évidence du passage d'une structure tétragonale centrée à une structure tétragonale simple à la transition d'ordre caché.
- Le gap d'ordre caché observé en Raman est très certainement d'origine électronique, impliquant des quasiparticules avec un caractère de couplage spin-orbite important.
- Aucun effet notable n'est observé sur les phonons au passage de la transition d'ordre caché.

Concernant la physique Kondo...

- Nos résultats mettent en évidence la présence d'un couplage électron-phonon et suggèrent une anisotropie dans la physique de Kondo.
- L'anisotropie Kondo est confirmée par l'observation d'un gap en Raman en dessous de 100 K, uniquement dans la symétrie E_g. Une déplétion dans les symétries E_g et A_{1g} apparaît dès 300 K, nous pensons qu'elle peut être liée à la température "haute" de Kondo, cependant cette hypothèse reste à confirmer. Grâce au calcul des vertex Raman, nous apportons de nouvelles informations sur la localisation de la physique de Kondo dans l'espace réciproque.
- Notre étude montre qu'aucun lien direct entre physique Kondo et ordre caché ne peut être fait par spectroscopie Raman.

Chapitre 5

Magnétisme et structure du composé multiferroïque BiFeO_3 sous pression

Notre première étude sous pression a été menée sur le composé multiferroïque BiFeO_3 qui est un candidat idéal pour l'étude du couplage magnéto-électrique sous pression. La compréhension du couplage entre les ordres ferroélectrique et magnétique dans le composé multiferroïque BiFeO_3 est essentielle si l'on désire l'intégrer dans les dispositifs électroniques de demain. Par ailleurs, pour mener à bien notre première étude sous pression, BiFeO_3 présentait l'avantage d'avoir un très bon signal Raman à basse énergie avec une signature claire des ondes de spin à température ambiante.

5.1 Introduction

5.1.1 Les multiferroïques

Le terme "multiferroïques" employé pour la première fois en 1994 par H. Schmid [Schmid, 1994] désigne des composés qui présentent simultanément au moins deux ordres ferroïques : ferroélectricité, ferromagnétisme et ferroélasticité. Ces différents ordres peuvent être couplés entre eux et contrôlés par l'application d'un champ électrique, d'un champ magnétique ou de contraintes (Cf. FIG. 5.1). Les multiferroïques sont donc des matériaux multifonctionnels par excellence pour l'électronique du futur. Aujourd'hui, la classe des multiferroïques a été élargie aux matériaux présentant des propriétés antiferroïques : antiferromagnétisme et antiferroélectricité. Les premiers multiferroïques découverts en 1966 par H. Schmid appartiennent à la famille des boracites [Ascher, 1966].

Les multiferroïques sont usuellement divisés en deux familles suivant l'origine microscopique de leur ferroélectricité. Dans les multiferroïques de type I (BiMnO_3 , BiFeO_3 , ...) la ferroélectricité est forte et indépendante de l'ordre magnétique. En effet, les deux ordres apparaissent à des températures différentes assez élevées. Dans les multiferroïques de type II, le couplage entre les ordres est donc généralement faible. A l'inverse, dans les multiferroïques de type II (MnWO_4 , TbMnO_3 , ...) la ferroélectricité est faible et celle-ci apparaît à la même

5. MAGNÉTISME ET STRUCTURE DU COMPOSÉ MULTIFERROÏQUE BIFEO₃ SOUS PRESSION

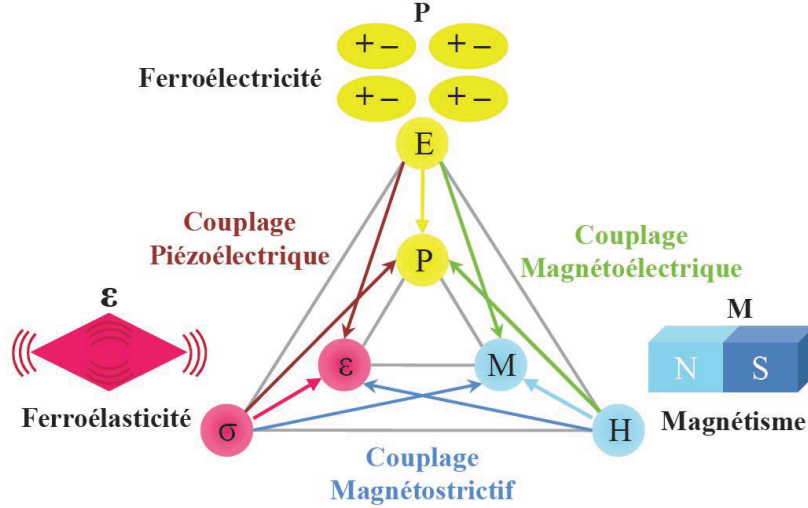


FIGURE 5.1 – Schéma présentant les principaux ordres ferroïques et leurs couplages [Spaldin, 2005]. La polarisation (P), l'aimantation (M) et la déformation (ε) peuvent être contrôlées respectivement par un champ électrique (E), un champ magnétique (H) et une contrainte (σ).

température (température cryogénique) que l'ordre magnétique. Dans cette famille, l'ordre magnétique est couplé à la ferroélectricité, le couplage magnétoélectrique est fort.

Dans ces deux types de multiferroïques, l'origine microscopique du magnétisme est similaire. Le magnétisme est dû à la présence d'électrons localisés principalement sur les niveaux d ou f partiellement remplis des ions de métaux de transition ou de terres rares.

5.1.2 Présentation du composé BiFeO₃

BiFeO₃ est le multiferroïque de type I le plus étudié depuis le début des années 2000. En effet, il est pratiquement le seul à présenter les ordres ferroélectrique et magnétique à température ambiante, ce qui fait de lui un candidat idéal pour des applications dans l'électronique de spin ou le stockage de l'information malgré son faible couplage magnétoélectrique [Catalan, 2009].

En 2003, BiFeO₃ a été synthétisé en couches minces par le groupe de R. Ramesh [Wang, 2003], puis en 2006, sous forme de monocristaux de haute qualité [Lebeugle, 2007b]. A température ambiante, BiFeO₃ présente une structure de type pérovskite (rhomboédrique) appartenant au groupe d'espace $R3c$ (n° 161). Ces paramètres de maille dans la représentation rhomboédrique sont $a_{rh} = 5.63$ et $\alpha_{rh} = 59.35^\circ$ [Kubel, 1990]. La structure de BiFeO₃ est très proche d'une maille cubique idéale avec $a = 3.965$ et $\alpha = 89.47^\circ$ [Catalan, 2009]. Ainsi, sa structure est souvent décrite dans la représentation pseudo-cubique (Cf. FIG. 5.2). Nous utiliserons cette représentation tout au long de ce chapitre. Nous verrons par la suite que

l'angle de rotation de l'octaèdre formé par les atomes oxygène autour de chaque atome de fer joue un rôle très important dans les propriétés physiques du composé. Notre étude Raman sous pression de BiFeO_3 porte uniquement sur des monocristaux.

Propriété ferroélectrique

En dessous de $T_C = 1143\text{K}$, BiFeO_3 développe une forte polarisation électrique $P = 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [Lebeugle, 2007a] orientée le long d'une des grandes diagonales de la maille pseudo-cubique. Il existe donc huit directions équivalentes de la polarisation pointant vers les huit sommets du pseudo-cube [Zhao, 2006].

Les ions Bi^{3+} jouent un rôle essentiel dans l'apparition de cette ferroélectricité. En effet, ces ions possèdent une paire d'électrons de valence ($6s$) isolés et donc très polarisables. La polarisation macroscopique provient ainsi essentiellement de l'ion Bi^{3+} qui, à T_C , se déplace de 54 pm le long de la diagonale $[111]$. Ce déplacement entraîne aussi un déplacement de l'ion Fe^{3+} de 13 pm et une déformation de l'octaèdre formé par les oxygènes. Les barycentres des charges positives et négatives ne sont plus confondus et une polarisation spontanée apparaît dans la direction $[111]$ [Cohen, 1992]. La Figure 5.2 montre de façon amplifiée la déformation de la structure pseudo-cubique de BiFeO_3 correspondant au passage de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique en dessous de $T_C = 1143\text{K}$.

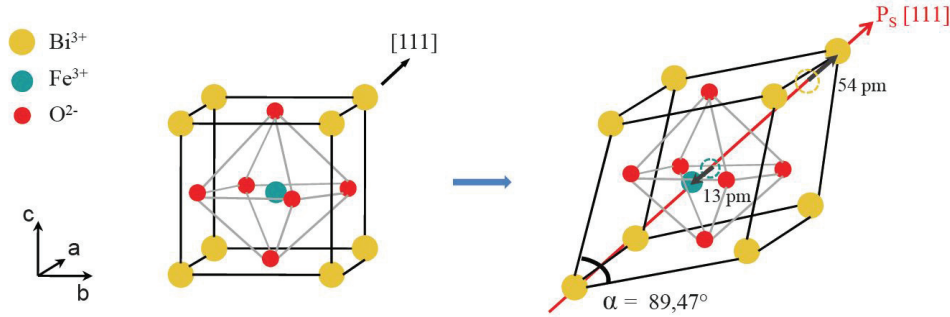


FIGURE 5.2 – Distorsion de la maille cubique le long de la direction $[111]$ à la température de transition T_C .

BiFeO_3 possède une forte résistivité $\rho(300\text{K}) \sim 6 \times 10^{10} \Omega.\text{cm}$, ce qui permet d'obtenir un large cycle de polarisation à température ambiante. Lorsqu'un champ électrique est appliqué dans la direction $[010]$ la polarisation spontanée $[111]$ bascule dans la direction $[1-11]$ [Lebeugle, 2008]. Ce retournement s'accompagne d'une réorientation de l'axe de distorsion du rhomboèdre engendrant la formation de domaines ferroélastiques [Zhao, 2006].

Propriété magnétique

BiFeO_3 présente un ordre antiferromagnétique de type G (Cf. FIG. 5.3 a)) en dessous de $T_N = 643\text{K}$ [Moreau, 1971]. Chaque spin porté par les ions Fe^{3+} est entouré de six spins

5. MAGNÉTISME ET STRUCTURE DU COMPOSÉ MULTIFERROÏQUE BIFEO₃ SOUS PRESSION

antiparallèles, portés par les atomes de fer de ses plus proches voisins. En raison d'un couplage magnétoélectrique local les spins ne sont pas parfaitement antiparallèles et s'organisent sous la forme d'une spirale cycloïdale incommensurable de période égale à 62 nm [Sosnowska, 1982, Lebeugle, 2008] (Cf. FIG 5.3b)). La cycloïde antiferromagnétique est contenue dans le plan (-12-1), plan contenant aussi la polarisation électrique P , et se propage dans la direction [10-1]. Par ailleurs, en raison du "canting" des spins des ions Fe^{3+} , BiFeO_3 est connu pour avoir une faible aimantation comprise entre $0,1\mu_B$ et $1\mu_B$ par atome de fer [Wang, 2003, Ederer, 2005].

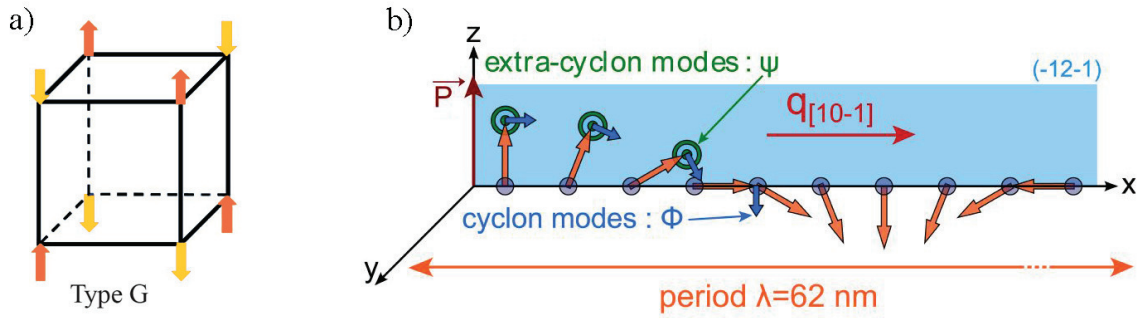


FIGURE 5.3 – a) Structure antiferromagnétique de type G dans BiFeO_3 . b) Spirale cycloïdale antiferromagnétique incommensurable de période 62 nm dans BiFeO_3 . Les excitations d'onde de spin dans le plan et hors du plan de la cycloïde sont appelées respectivement modes "cyclon" (ϕ) et "extra-cyclon" (ψ). La cycloïde antiferromagnétique est contenue dans le plan (-12-1) et se propage dans la direction [10-1]. La polarisation électrique P , de direction [111], appartient au plan de la cycloïde antiferromagnétique (-12-1).

La cycloïde antiferromagnétique de BiFeO_3 donne lieu en spectroscopie Raman à l'observation d'une série de pics étroits (Cf. FIG. 5.4 a)). Selon la polarisation de la lumière utilisée, il est possible de sélectionner deux types de modes : les modes "cyclon" (ϕ) et "extra-cyclon" (ψ) qui correspondent respectivement aux excitations d'onde de spin dans le plan et hors du plan de la cycloïde (-12-1). Les nombreux modes d'onde de spin observés dans BiFeO_3 proviennent du repliement de la première zone de Brillouin en raison de l'incommensurabilité de la cycloïde (Cf. FIG. 5.4 b)). Pour un antiferromagnétique homogène (sans cycloïde) seulement deux modes seraient observés dans la structure R3c.

Couplage magnétoélectrique

Le couplage magnétoélectrique regroupe l'ensemble des interactions entre l'ordre électrique et l'ordre magnétique au sein d'un matériau, qu'elles soient directes ou indirectes, linéaire ou bien quadratique.

L'idée qu'un couplage magnétoélectrique puisse exister dans des composés présentant simultanément des ordres ferroélectrique et ferromagnétique a été émise pour la première

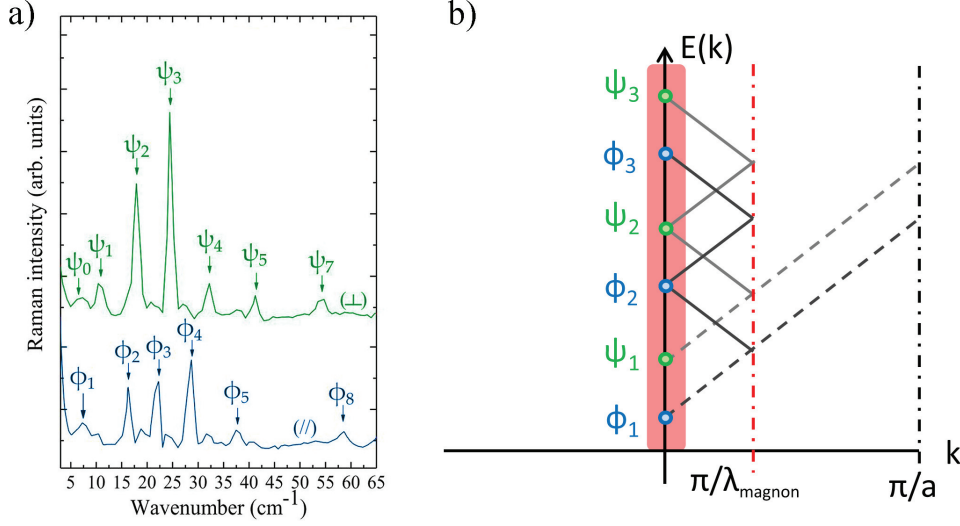


FIGURE 5.4 – a) Spectres Raman des excitations d’onde de spin dans BiFeO_3 mesurés par Cazayous *et al.* [Cazayous, 2008]. b) Schéma de la dispersion et du repliement des excitations antiferromagnétiques dans la 1^{re} zone de Brillouin.

fois en 1894 par P. Curie [Curie, 1894]. En 1959, Dzyaloshinskii formule pour la première fois un modèle théorique prédisant l’existence d’un couplage magnétoélectrique linéaire dans l’oxyde de chrome Cr_2O_3 [Dzyaloshinskii, 1960]. Ce couplage sera observé dans ce composé l’année suivante par Astrov [Astrov, 1961].

Dans le cas de BiFeO_3 , il a été montré que le couplage magnétoélectrique est quadratique en présence de la cycloïde antiferromagnétique [Popov, 2001, Popov, 1993]. En effet, le couplage magnétoélectrique devient linéaire lorsque la cycloïde disparaît sous l’action d’un champ magnétique supérieur à 20 T [Popov, 1993].

Bien que le couplage magnétoélectrique soit faible dans BiFeO_3 (comme dans la plupart des multiferroïques de type I), la polarisation électrique est bien ancrée dans le plan de la cycloïde. En effet, des mesures sur des couches minces [Zhao, 2006] et des monocristaux de BiFeO_3 [Lebeugle, 2008] ont montré que l’application d’un champ électrique faisait basculer la polarisation électrique, ainsi que la cycloïde magnétique de manière à ce que la polarisation électrique P reste contenue dans le plan de la cycloïde.

P. Rovillain *et al.* ont montré que l’énergie de certaines excitations d’onde de spin pouvaient être contrôlées et modifiées de 30% à température ambiante par l’application d’un champ électrique [Rovillain, 2010].

Plus récemment, une théorie microscopique a permis d’expliquer l’origine du couplage magnétoélectrique [de Sousa, 2013]. Cette théorie montre que l’application d’un champ électrique induit d’une part une anisotropie magnétoélectrique et donne lieu d’autre part à des effets magnétoélectriques linéaires additionnels dans les isolants. Dans le cas de BiFeO_3 , la présence de ces effets magnétoélectriques linéaires implique que la cycloïde magnétique peut

5. MAGNÉTISME ET STRUCTURE DU COMPOSÉ MULTIFERROÏQUE BIFeO₃ SOUS PRESSION

être convertie en un ordre antiferromagnétique homogène sous l'application d'un champ électrique. Dans cette théorie, le couplage spin-orbite sur les sites des ions Bi³⁺ est crucial pour expliquer l'anisotropie magnétoélectrique linéaire qui apparaît sous champ électrique.

5.1.3 Etat de l'art sur l'étude du composé BiFeO₃ sous contrainte

Outre l'application de champs électriques ou magnétiques, l'application de contraintes sur le composé BiFeO₃ induit des modifications importantes de ses propriétés structurales, magnétiques et ferroélectriques, ainsi que sur le couplage entre ses ordres. L'application de contraintes est un outil important voire indispensable pour mieux comprendre les origines microscopiques des différents couplages entre les ordres ferroïques. Une méthode utilisée pour appliquer un champ de contrainte consiste à utiliser la croissance épitaxiale de films minces de BiFeO₃ sur différents substrats dont le paramètre de maille, différent de celui de BiFeO₃, va créer une contrainte principalement unidirectionnelle. L'étude la plus récente réalisée par Sando *et al.* [Sando, 2013] montre que sous l'application d'une contrainte compressive de -1,5% ou extensive de 0,5%, la cycloïde antiferromagnétique dans les films minces de BiFeO₃ disparaît pour laisser place à un ordre antiferromagnétique homogène avec un canting des spins. La polarisation électrique quant à elle change de direction avec ces contraintes. L'autre moyen pour induire une contrainte sur un échantillon est d'appliquer une pression hydrostatique grâce à une cellule de pression. Plusieurs études de BiFeO₃ sous pression ont été menées dans le passé par diffraction X [Belik, 2009, Haumont, 2009, Guennou, 2011], mesures optiques [Haumont, 2006, Haumont, 2009, Guennou, 2011] et diffraction neutronique [Kozlenko, 2011]. Toutes ces études rapportent l'existence de transitions structurales sous pression (Cf. FIG. 5.5). En particulier, la disparition de la phase R3c entre 3 et 4 GPa et l'apparition d'une phase orthorhombique Pnma au dessus de 10 GPa. Entre les deux, une ou plusieurs phases orthorhombiques, mettant en jeu des déplacements complexes de la structure des ions oxygènes, sont observées. L'étude la plus récente réalisée par Guennou *et al.* [Guennou, 2011] montre clairement par rayons X et spectroscopie Raman sous pression (Cf FIG. 5.6), l'existence de trois phases orthorhombiques complexes (O₁, O₂ et O₃) entre les phases R3c et Pnma. La nature des groupes d'espace de ces trois phases est encore discutée à ce jour. Aucune des études précédentes n'a suivi l'évolution de l'ordre magnétique sous pression.

Bien que les films minces semblent à première vue plus faciles à intégrer dans de nouveaux dispositifs à électronique de spin, fondamentalement la pression hydrostatique présente l'avantage comme nous allons le voir dans la section résultats de pouvoir moduler continûment les contraintes appliquées et donc les propriétés physiques de BiFeO₃, là où les contraintes épitaxiales donnent seulement accès à des valeurs discrètes de contraintes.

5.2 Etude du composé multiferroïque BiFeO₃ par spectroscopie Raman sous pression

Nous avons pu étudier pour la première fois, grâce au dispositif Raman haute pression développé durant cette thèse (Cf. Chapitre II), l'influence des transitions structurales sur

ORDRES CACHÉS ET MAGNÉTISME ÉTUDIÉS PAR SPECTROSCOPIE RAMAN EN CONDITIONS EXTRÊMES

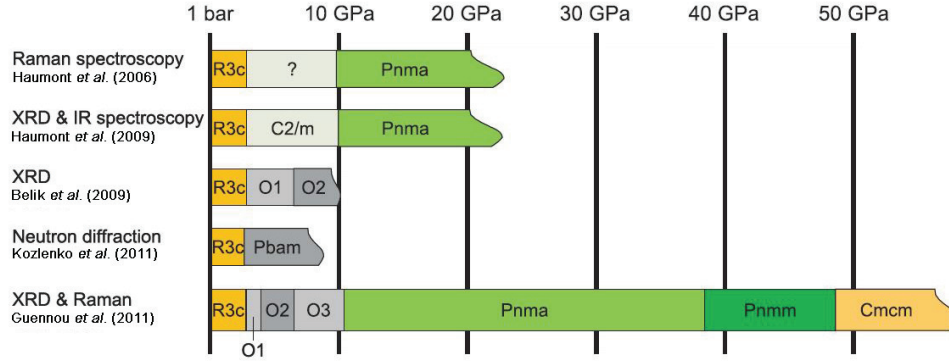


FIGURE 5.5 – Schéma résumant les différentes études expérimentales réalisées sur BiFeO_3 sous pression [Guennou, 2011]. Cet article de Guennou *et al.* présente une étude aboutie prouvant l'existence de trois phases orthorhombiques complexes (O_1 , O_2 et O_3) entre les phases R3c et Pnma.

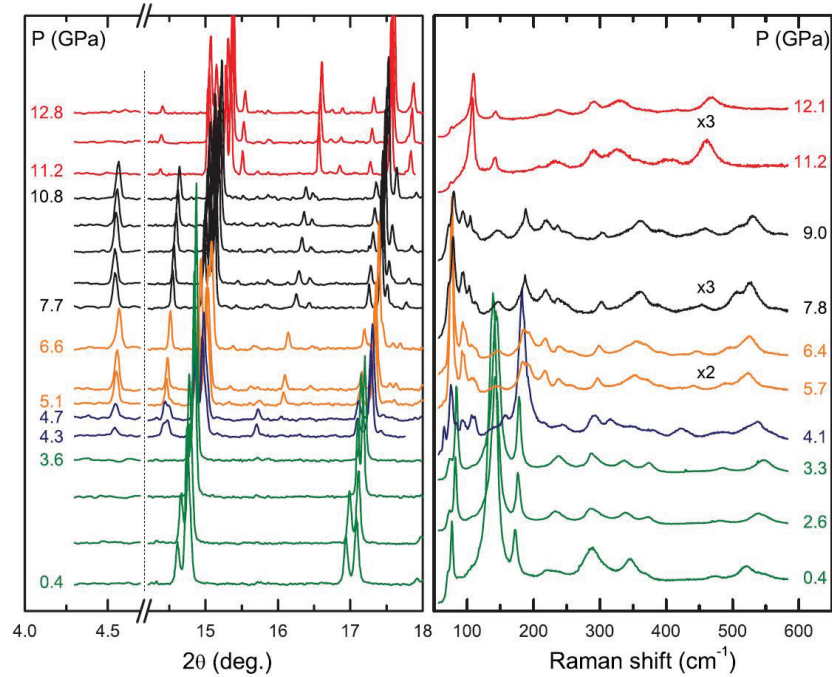


FIGURE 5.6 – Spectres de diffraction X (à gauche) et spectres Raman (à droite) de BiFeO_3 sous pression d'après [Guennou, 2011]. Trois phases orthorhombiques complexes (O_1 , O_2 et O_3) sont observées sous pression entre les phases R3c (en vert) et Pnma (en rouge).

5. MAGNÉTISME ET STRUCTURE DU COMPOSÉ MULTIFERROÏQUE BIFEO₃ SOUS PRESSION

l'ordre antiferromagnétique dans le composé BiFeO₃.

5.2.1 Détails expérimentaux

Deux campagnes de mesures ont été menées pour cette étude, la première jusqu'à 12 GPa et la seconde jusqu'à 4 GPa avec des pas en pression plus fins afin de suivre plus précisément les excitations magnétiques dans la première phase structurale. Les résultats que nous présentons dans ce chapitre sont la réunion de ces deux campagnes de mesures réalisées exactement dans les mêmes conditions. Nous avons travaillé sur des monocristaux de BiFeO₃ fabriqués par flux [Lebeugle, 2007b]. Ces monocristaux, monodomains, ont été découpés délicatement pour être insérés dans la chambre de pression (Cf. FIG. 5.7). Cette étape de découpe est très délicate car les échantillons de BiFeO₃ sont très sensibles aux contraintes et peuvent présenter plusieurs domaines ferroélectriques s'ils ont été manipulés sans précautions. Nous avons utilisé l'argon gazeux comme milieu transmetteur. Un rubis ball à l'intérieur de la cellule sert de manomètre (Cf. FIG. 5.7 et Chapitre 2). Cette étude a été réalisée à température ambiante avec le laser solide Oxxius à 561nm et le spectromètre Jobin Yvon T64000 (Cf. Chapitre 2).

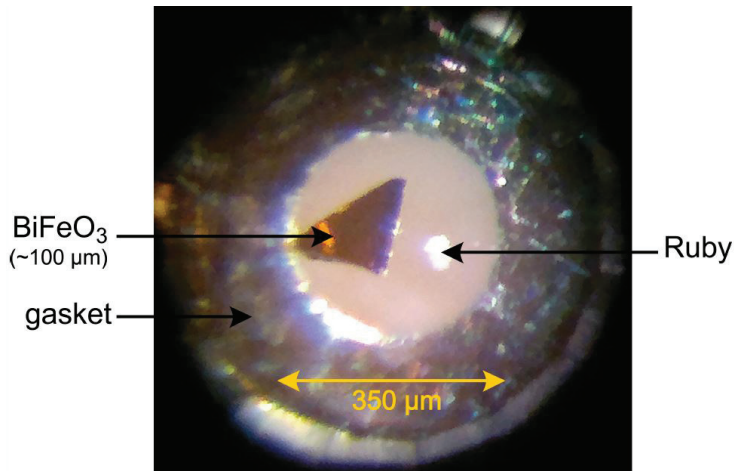


FIGURE 5.7 – Photographie d'un des échantillons de BiFeO₃ mesurés, à l'intérieur de notre cellule de pression.

5.2.2 Résultats

Observations des transitions structurales sous pression de BiFeO₃

Nous avons sondé les modes de phonons dans le composé BiFeO₃ sous pression à température ambiante. Nos spectres Raman sont présentés sur la Figure 5.8. Nous observons des modifications des modes de phonons à environ 3,5, 5,5, 7,75 et 11 GPa. Ces changements dans les modes de vibration du réseau correspondent à quatre transitions structurales, de la

structure rhomboédrique (R3c) à la structure orthorhombique (Pnma), en passant par trois autres structures orthorhombique avec des tilts complexes de l'octaèdre des oxygènes (O_1 , O_2 , O_3). Ces quatre transitions sont en accord avec les mesures de Guennou *et al.* réalisées par spectroscopie Raman et rayons X [Guennou, 2011]. Cependant, grâce à notre nouveau dispositif de spectroscopie Raman haute pression, nous sommes en mesure d'observer de nouveaux modes de phonons (modes Bi-O) en dessous de 100 cm^{-1} . Ainsi, nous pouvons suivre encore plus précisément en pression chaque transition structurale et plus particulièrement la transition entre les phases O_2 et O_3 qui n'est pas évidente à observer en Raman lorsqu'on a seulement accès aux phonons au dessus de 100 cm^{-1} . Ici, entre 5,78 et 7,93 GPa, la disparition d'un mode à $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ indique clairement une transition structurale. De plus, grâce à l'observation de ces nouveaux modes de phonons mettant en jeu les atomes de Bi et O, il sera certainement possible par la suite, grâce à un calcul *ab initio* de la réponse Raman du réseau, d'extraire des informations additionnelles sur les phases orthorhombiques complexes (O_1 , O_2 , O_3) dont la nature est encore controversée.

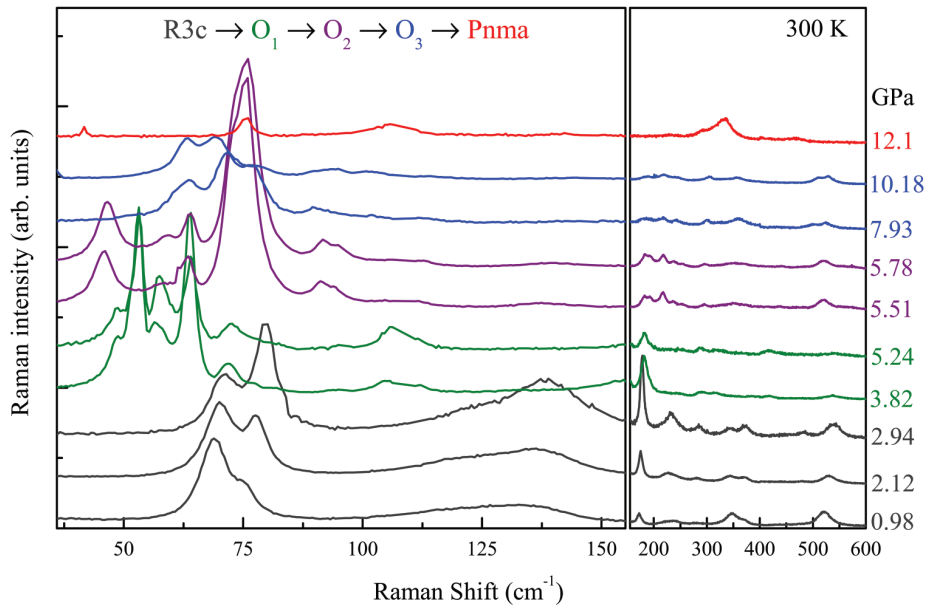


FIGURE 5.8 – Spectres Raman des phonons dans BiFeO_3 à différentes pressions, à 300 K. Chaque couleur correspond à une phase structurale différente (Cf. texte).

Calcul théorique des différentes phases structurales sous pression de BiFeO_3

Afin de décrire le comportement structural de BiFeO_3 en fonction de la pression, D. Wang a réalisé une étude théorique de la structure cristalline de BiFeO_3 en utilisant le Hamiltonien effectif développé dans les Réfs. [Rahmedov, 2012, Prosandeev, 2013].

5. MAGNÉTISME ET STRUCTURE DU COMPOSÉ MULTIFERROÏQUE BIFeO₃ SOUS PRESSION

La Figure 5.9 a) présente les énergies relatives calculées en fonction de la pression pour les structures R3c, Pna2₁, Pca2₁ et Pnma. La pression a été renormalisée après le calcul afin que les pressions auxquelles interviennent les différentes transitions structurales soient en accord avec nos mesures. La structure la plus stable sur une plage de pression donnée est celle qui possède l'énergie la plus basse. Le calcul montre que la phase rhomboédrique R3c est la plus stable jusqu'à 3,5 GPa. Ensuite, lorsque la pression augmente on trouve les phases Pna2₁ et Pca2₁, qui correspondent à des structures orthorhombiques avec des tilts complexes de l'octaèdre des oxygènes. Ces structures appartiennent à la famille des "nanotwin" et ont été prédites pour BiFeO₃ dans la Réf. [Prosandeev, 2013]. Elles ont une énergie très proche de celle des phases R3c et Pnma. Finalement, au dessus de 10 GPa le système transite vers la phase structurale centrosymétrique Pnma.

Ce calcul nous permet de reproduire toutes les phases structurales observées expérimentalement excepté l'une des phases O₂ ou O₃. En effet, nous avons choisi d'associer la phase Pna2₁ à O₁ en raison du saut en énergie des ondes de spin observées entre O₁ et O₂ et Pca2₁ à O₂ ou O₃. Les deux phases O₂ et O₃ doivent être des phases "nanotwin" avec des énergies très proches l'une de l'autre. L'une peut être associée à Pca2₁, l'autre reste à déterminer.

Par ailleurs, ce calcul nous fournit des informations sur la polarisation électrique et les tilts de l'octaèdre des oxygènes dans chaque phase structurale. Nous avons accès à la valeur du mode local \mathbf{u} qui est le vecteur décrivant le déplacement entre les deux sous réseaux des ions Fe³⁺ (la polarisation \mathbf{P} à l'équilibre est directement proportionnelle à \mathbf{u}) et au vecteur d'antiferrodistorsion $\boldsymbol{\omega}_{AFD}$. Ces paramètres sont reportés Figure 5.9 c) et d). Ils seront cruciaux pour reproduire par la suite l'évolution des excitations d'onde de spin sous pression.

Évolution sous pression des excitations de spin de BiFeO₃

Pour la première fois, nous avons aussi accès aux excitations en dessous de 40 cm⁻¹, ce qui nous permet de suivre les excitations magnétiques sous pression à travers chaque phase structurale. La figure 5.10 a) montre les spectres Raman des excitations d'onde de spin à différentes pressions. Ces excitations sont étroites (~ 1 cm⁻¹) et leur largeur est relativement indépendante de la pression, ce qui indique une bonne hydrostaticité dans la cellule. En dessous de 3,5 GPa, on observe plusieurs pics sur chaque spectre qui sont l'empreinte de la cycloïde antiferromagnétique incommensurable (Cf. 5.1.2). Au dessus de 3,5 GPa, c'est-à-dire au dessus de la première transition structurale, seulement deux pics sont visibles. La présence de ces deux pics indique le passage vers un état antiferromagnétique homogène et la disparition de la cycloïde antiferromagnétique.

Nous avons reporté l'énergie de chaque excitation en fonction de la pression sur la figure 5.10b). A basse pression, dans la phase R3c, certaines excitations de spin durcissent et d'autres ramollissent. Les trois excitations de plus basse énergie convergent autour de 12 cm⁻¹ à l'approche de la première transition structurale. Un petit saut en énergie est observé à 1,4 GPa pour l'excitation à 18 cm⁻¹. Nous pensons que ce saut n'est pas intrinsèque, il provient vraisemblablement d'une légère distorsion due à la solidification du milieu transmetteur qui intervient à 1,4 GPa dans le cas de l'argon. Au dessus de 3,5 GPa, les deux excitations de

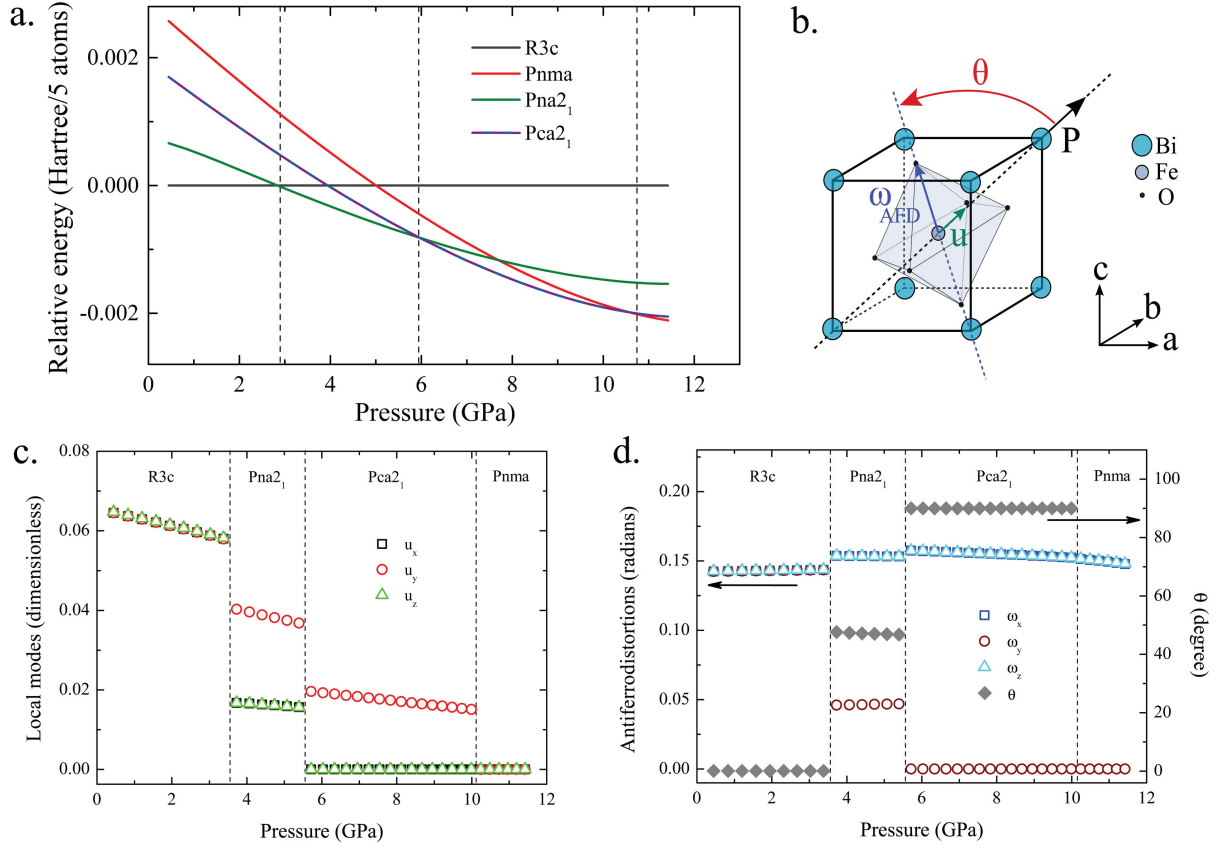


FIGURE 5.9 – a) Energies relatives des différentes structures cristallines en fonction de la pression, calculées avec un Hamiltonien effectif par D. Wang (Cf. texte). b) Schéma représentant le mode local \mathbf{u} (directement proportionnel à \mathbf{P}), la polarisation \mathbf{P} et le vecteur d'antiferrodistorsion ω_{AFD} qui décrit le tilt de l'octaèdre des oxygènes de BiFeO₃ dans la représentation pseudo-cubique. Le vecteur de Dzyaloshinskii-Moryia est orienté le long de ω_{AFD} . c) Valeur moyenne du mode local $\langle \mathbf{u} \rangle$ calculée dans chaque phase structurale en fonction de la pression. d) Vecteur d'antiferrodistorsion ω_{AFD} calculé dans chaque phase structurale en fonction de la pression (échelle de gauche). Angle θ entre $\langle \mathbf{u} \rangle$ et ω_{AFD} en fonction de la pression (échelle de droite).

5. MAGNÉTISME ET STRUCTURE DU COMPOSÉ MULTIFERROÏQUE BIFeO₃ SOUS PRESSION

spin restantes durcissent avec l'augmentation de la pression jusqu'à la phase Pnma. Un saut en énergie est observé à la transition O₁-O₂.

Sur la figure 5.11, nous comparons la dépendance en pression du paramètre de maille a de BiFeO₃ bulk extraite de la Réf. [Guennou, 2011], aux valeurs discrètes du paramètre de maille a dans les films minces de BiFeO₃ sur différents substrats [Sando, 2013, Sando, 2014], ce qui nous permet de faire une analogie entre la pression hydrostatique et la contrainte épitaxiale compressive. Le paramètre de maille a à une pression hydrostatique de 3,5 GPa, pression à laquelle nous voyons la première transition structurale et la disparition de la cycloïde antiferromagnétique, est équivalent à celui obtenu pour une contrainte épitaxiale compressive de -1,2% dans les films minces. Il s'avère que dans les films minces -1,2% est aussi la contrainte compressive (d'après les calculs) au delà de laquelle la cycloïde antiferromagnétique disparaît pour laisser place à un ordre antiferromagnétique homogène [Sando, 2013, Sando, 2014]. Cependant pour les films minces aucune transition structurale n'est relevée en dessous d'une contrainte compressive de -5%. Les effets de contraintes uniaxiales et hydrostatiques (3D) ne peuvent être comparés directement. On voit bien que la structure ne répond pas de la même façon aux deux contraintes.

Par ailleurs, nous voyons clairement ici que par rapport aux films minces qui ne permettent que d'accéder à des contraintes discrètes pour chaque substrat, la pression hydrostatique permet de faire varier les paramètres de maille de façon continue.

5.2.3 Modèle théorique utilisé pour décrire les excitations magnétiques de BiFeO₃ sous pression.

A pression ambiante, le modèle de l'énergie libre de Landau permet de reproduire phénoménologiquement les propriétés du composé BiFeO₃ [Sparavigna, 1994, de Sousa, 2008, de Sousa, 2013]. L'énergie libre du système peut s'écrire comme :

$$\begin{aligned}
 F = & -\frac{A'}{2}L^2 + \frac{G'}{4}L^4 + \frac{r'}{2}M^2 + \frac{c'}{2} \sum_{i=x,y,z} |\nabla L_i|^2 \\
 & - \alpha' \mathbf{P} \cdot [\mathbf{L}(\nabla \cdot \mathbf{L}) + \mathbf{L} \times (\nabla \times \mathbf{L})] \\
 & + D' \hat{\omega}_{AFD} \cdot \mathbf{M} \times \mathbf{L}
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

\mathbf{M} , \mathbf{L} et \mathbf{P} correspondent respectivement aux paramètres d'ordre ferromagnétique, antiferromagnétique et ferroélectrique. Les quatre premiers paramètres (A' , G' , r' , c') sont proportionnels à J , l'interaction d'échange entre les spins. Le terme $\frac{c'}{2} \sum_{i=x,y,z} |\nabla L_i|^2$ correspond à l'énergie d'échange qui favorise l'alignement des spins. La cycloïde antiferromagnétique est décrite par le terme d'interaction flexoélectrique $-\alpha' \mathbf{P} \cdot [\mathbf{L}(\nabla \cdot \mathbf{L}) + \mathbf{L} \times (\nabla \times \mathbf{L})]$, aussi appelé terme de Lifshitz. Le paramètre α se pose comme la limite continue de l'interaction spin-courant (un type d'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya) [Rahmedov, 2012], avec $\alpha \propto \eta_{SO} J$, où η_{SO} est l'énergie du splitting spin-orbite de l'ion le plus massif Bi³⁺. Le dernier terme quant à lui décrit l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya qui permet de reproduire la faible aimantation existant dans BiFeO₃ [Ederer, 2005]. $\hat{\omega}_{AFD}$ est le vecteur caractérisant le

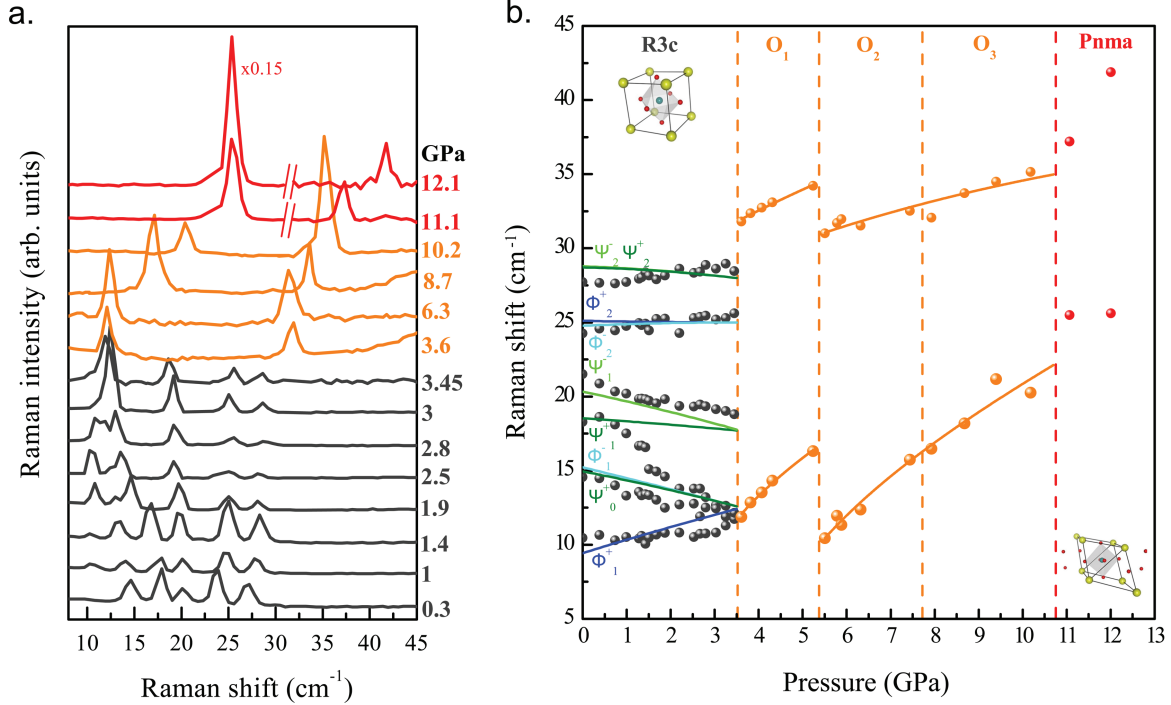


FIGURE 5.10 – a) Spectres Raman des excitations d’onde de spin dans BiFeO₃ à différentes pression. Les spectres en gris foncé, orange et rouge correspondent respectivement aux excitations d’onde de spin dans les structures R3c, O_{1,2,3} et Pnma. b) Énergies des excitations d’onde de spin dans BiFeO₃ de 0 à 11 GPa. Les lignes pleines sont des ajustements utilisant le modèle théorique de R. de Sousa et certains paramètres issus du calcul numérique de D. Wang (Cf. texte). Les lignes verticales discontinues indiquent les quatre transitions structurales.

déplacement de l’octaèdre des ions oxygène, qualifié aussi de mouvement d’antiferrodistorsion (AFD) [Kornev, 2006, Rahmedov, 2012]. D' est le vecteur de Dzyaloshinskii-Moriya [Dzyaloshinskii, 1960, Moriya, 1963], $D' \propto \eta_{SO} |\hat{\omega}_{AFD}| J$.

Pour reproduire le comportement des excitations d’onde de spin de BiFeO₃ sous pression, il faut ajouter à l’énergie libre du système (5.1) un terme d’anisotropie :

$$- K' (\hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{L})^2 \quad (5.2)$$

Le paramètre K' correspond à l’anisotropie magnétocristalline. L’axe d’anisotropie pointe dans la direction de \mathbf{u} et la théorie microscopique montre que $K' \propto \eta_{SO}^2 |\mathbf{u}|^2$ [de Sousa, 2013].

Pour des raisons pratiques, le Hamiltonien total du système est réécrit de manière discrète :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,\delta} \left\{ J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+\delta} + [C (\mathbf{u}_i \times \boldsymbol{\delta}) + D (\boldsymbol{\omega}_i - \boldsymbol{\omega}_{i+\delta})] \cdot \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+\delta} \right\} - K \sum_i (\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{S}_i)^2 \quad (5.3)$$

5. MAGNÉTISME ET STRUCTURE DU COMPOSÉ MULTIFERROÏQUE BIFEO₃ SOUS PRESSION

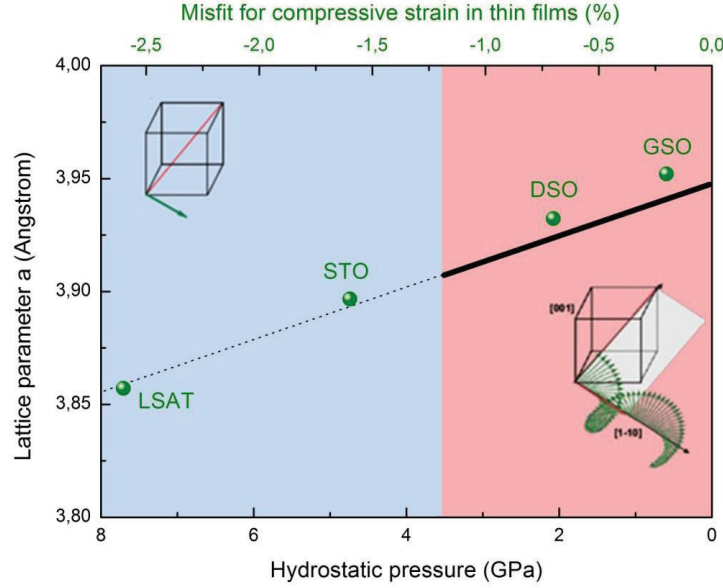


FIGURE 5.11 – Dépendance en pression du paramètre de maille a de BiFeO₃ "bulk" (ligne noire continue) extraite de la Réf. [Guennou, 2011] comparée aux valeurs discrètes (points verts) du paramètre de maille a dans les films minces de BiFeO₃ pour différents substrats [Sando, 2013, Sando, 2014]. La zone en rose indique la plage d'existence de la cycloïde antiferromagnétique et la zone bleue indique la présence de l'ordre antiferromagnétique homogène. Pour les films minces, la structure est R3c sur toute la plage de contrainte; pour les cristaux 3D, la zone rose est R3c et la zone bleue correspond aux phases O₁, O₂ et O₃.

La somme est faite sur les i sites du réseau pseudo cubique formé par les ions Fe³⁺ et δ est le vecteur unitaire reliant chaque site à ses six plus proches voisins. Le vecteur \mathbf{S}_i décrit le spin de l'ion Fe³⁺ au site i , tandis que les vecteurs \mathbf{u}_i et $\boldsymbol{\omega}_i$ représentent les distorsions structurales autour du site i (Cf. FIG. 5.9 b)). Nous rappelons que \mathbf{u}_i est le mode local décrivant le moment dipolaire électrique au site i et $\boldsymbol{\omega}_i$ est le pseudo-vecteur décrivant le tilt de l'octaèdre des oxygènes.

Les coefficients des termes 5.1 et 5.2 s'expriment alors comme :

$$r' = \frac{12J}{\rho'}, \quad c' = \frac{a^2 J}{\rho'}, \quad K' = \frac{K|\mathbf{u}|^2}{\rho'}, \quad \alpha' = \frac{aC}{\rho'} \frac{u}{P}, \quad D' = \frac{D|\boldsymbol{\omega}_{AFD}|}{\rho'} \quad (5.4)$$

où a est le paramètre du réseau pseudo-cubique et ρ' l'échelle d'énergie dipolaire, $\rho' = \frac{(g\mu_B)^2}{a^3} = 3,46.10^{-3} \text{ meV}$ pour BiFeO₃.

Toutes les énergies des interactions de l'équation (5.3) peuvent dépendre de la pression. L'interaction d'échange $J > 0$ est connue pour croître linéairement avec la pression dans chaque phase structurale [Guennou, 2011]. Grâce au calcul du Hamiltonien effectif réalisé par D. Wang, nous avons aussi accès à l'évolution sous pression de \mathbf{u} et $\boldsymbol{\omega}_{AFD}$. Cependant, la dépendance en pression des autres paramètres du modèle est inconnue.

Excitations magnétiques dans la phase R3c

L'état fondamental magnétique du Hamiltonien 5.3 correspond à un ordre antiferromagnétique de type G, avec les spins plus proches voisins presque antiparallèles, $\mathbf{S}_{1,j} \approx -\mathbf{S}_{2,j}$, sauf pour un petit "canting" proportionnel à D . Lorsque $K = D = 0$, l'état fondamental est une cycloïde harmonique pure :

$$\mathbf{S}_{1,j} = S [\sin(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j) \hat{\mathbf{x}} + \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j) \hat{\mathbf{z}}], \quad (5.5a)$$

$$\mathbf{S}_{2,j} = -S [\sin(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j) \hat{\mathbf{x}} + \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j) \hat{\mathbf{z}}], \quad (5.5b)$$

avec \mathbf{Q} perpendiculaire à \mathbf{P} et de module $Q = (Cu)/(Ja)$.

Cependant, si K et/ou D sont différents de zéro, et satisfont la condition suivante :

$$\frac{\pi^2}{8} > \frac{J|K_{eff}|}{(Cu)^2} \propto \left| \frac{1}{J} - \frac{\omega_{AFD}^2}{u^2} \right|, \quad (5.6)$$

alors l'état fondamental devient une cycloïde anharmonique avec $Q < (Cu)/(Ja)$. Dans ce cas, les spins ont un canting oscillant et possèdent des harmoniques impaires au vecteur d'onde $(2n+1)Q$ avec n entier. L'amplitude du canting est proportionnelle à $(K_{eff})^n$. Ici, l'anisotropie effective est définie comme

$$K_{eff} = Ku^2 - \frac{D^2 \omega_{AFD}^2}{12J} \quad (5.7)$$

Les excitations de magnons d'une phase anharmonique générale sont obtenues en considérant une petite déviation de l'état fondamental : $\delta \mathbf{S}_i = (\phi_i \hat{\mathbf{D}}_i + \psi_i \hat{\mathbf{y}}) e^{i\omega t}$. Dans le cas présent, les modes cyclon ϕ_i décrivent les fluctuations le long du vecteur unitaire $\hat{\mathbf{D}}_i$ tangentiel à \mathbf{S}_i (orthogonal à \mathbf{S}_i , mais dans le plan de la cycloïde), et les modes extra-cyclon ψ_i décrivent les fluctuations le long de $\hat{\mathbf{y}}$, le vecteur perpendiculaire au plan de la cycloïde. Les modes cyclon/extra-cyclons pairs (+) et impairs (-) sont définis par les extensions suivantes :

$$\phi_i(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \phi_{i,n}^+ \cos(nQx) + \sum_{n=1}^{\infty} \phi_{i,n}^- \sin(nQx), \quad (5.8a)$$

$$\psi_i(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \psi_{i,n}^+ \cos(nQx) + \sum_{n=1}^{\infty} \psi_{i,n}^- \sin(nQx), \quad (5.8b)$$

et sont ensuite connectés dans l'équation du mouvement :

$$\frac{\partial \mathbf{S}_i}{\partial t} = -\frac{1}{\hbar} \mathbf{S}_i \times \frac{\partial H}{\partial \mathbf{S}_i}, \quad (5.9)$$

Ceci permet d'obtenir une matrice dont les valeurs propres déterminent les fréquences des magnons [de Sousa, 2008, de Sousa, 2013, Fishman, 2013].

Les fréquences des magnons peuvent alors s'écrire comme

5. MAGNÉTISME ET STRUCTURE DU COMPOSÉ MULTIFERROÏQUE BIFEO₃ SOUS PRESSION

$$\omega_{\phi_n^\pm} = E_0 \bar{\omega}_{\phi_n^\pm}(k), \quad \omega_{\psi_n^\pm} = E_0 \bar{\omega}_{\psi_n^\pm}(k), \quad (5.10)$$

avec

$$\hbar E_0 = 2\sqrt{3}SCu, \quad k = \frac{8K_{eff}J}{\pi^2 C^2 u^2}. \quad (5.11)$$

La cycloïde est stable seulement pour $k < 1$ (pour $k > 1$ le système transite dans un état antiferromagnétique canté homogène, $Q = 0$).

Nous avons pu reproduire relativement bien le comportement de cinq branches de magnons sur les six mesurées dans la phase R3c (Cf. FIG. 5.10 b)) en ajustant les modes $\bar{\omega}_{\phi_n^\pm}$ et $\bar{\omega}_{\psi_n^\pm}$ calculés par R. De Sousa à nos données expérimentales avec les paramètres E_0 et k (Cf. relations 5.10). Le meilleur ajustement est obtenu avec $E_0 = 12,5 \text{ cm}^{-1}$ indépendamment de la pression et k diminuant linéairement avec la pression de $k = 0,37$ à pression ambiante à $k = 0$ à 3,6 GPa.

Excitations magnétiques dans les phases O₁, O₂ et O₃

Lorsque l'équation (5.6) n'est pas satisfaite, c'est-à-dire lorsque $\frac{J|K_{eff}|}{(Cu)^2} > \frac{\pi^2}{8}$, l'état fondamental magnétique du Hamiltonien est homogène ($Q = 0$). La cycloïde disparaît et les spins sont alors dans une configuration antiferromagnétique cantée de type G. Trois régimes différents sont possibles :

- (1) Quand $K > 0$, il existe deux modes de magnons qui satisfont $\omega_{high}/\omega_{low} < \sqrt{2}$. Ce régime n'est pas en accord avec les excitations d'onde de spin que l'on mesure dans les phases O₁, O₂ et O₃ car nos données montrent que le rapport $\omega_{high}/\omega_{low}$ est compris entre 1,5 et 3.
- (2) Quand $K = 0$, un seul magnon a une fréquence différente de zéro (le second est un boson de Goldstone avec $\omega = 0$). Ce cas ne permet pas non plus de décrire nos données dans les phases O₁, O₂ et O₃ puisque l'on mesure, non pas une, mais deux excitations d'onde de spin.
- (3) Quand $K < 0$, il existe deux modes de magnons qui satisfont $\omega_{high}/\omega_{low} > \sqrt{2}$. Ce cas est pertinent pour décrire les excitations d'onde de spin que l'on mesure dans les phases O₁, O₂ et O₃. Le rapport $\omega_{high}/\omega_{low}$ étant compris entre 1,5 et 3, il est donc supérieur à $\sqrt{2}$.

Dans le cas (3), les fréquences des deux magnons sont décrites par

$$\omega_{high} = E'_0 \left(1 + \sqrt{1 + \xi}\right)^{1/2}, \quad (5.12a)$$

$$\omega_{low} = E'_0 \left(1 - \sqrt{1 + \xi}\right)^{1/2}, \quad (5.12b)$$

avec

$$\hbar E'_0 = 2\sqrt{3}S\sqrt{J|K_{eff}|}, \quad (5.13a)$$

$$\xi = \frac{KD^2 \sin^2 \theta}{6JK_{eff}^2}, \quad (5.13b)$$

où $\xi \in (-1, 0)$.

Grâce aux relations (5.12a) et (5.12b), nous avons ajusté parfaitement le comportement en pression des deux ondes de spin mesurées dans les phases O_1 , O_2 et O_3 (Cf. FIG. 5.10 b)). Cependant, cet ajustement de nos données n'est pas réalisable directement car les relations (5.12a) et (5.12b) dépendent des paramètres E'_0 et ξ qui dépendent eux-mêmes de K et D dont on ne connaît pas la dépendance en pression. Grâce au calcul du Hamiltonien effectif, θ est connu et J croît linéairement avec la pression [Guennou, 2011].

Nous allons désormais détailler étape par étape la méthode utilisée pour ajuster les ondes de spin mesurées dans la phases O_1 , O_2 et O_3 avec le modèle théorique.

Etape 1 : D'après nos mesures, nous avons calculé $\xi = \left[\frac{\left(\frac{\omega_{high}}{\omega_{low}}\right)^2 - 1}{\left(\frac{\omega_{high}}{\omega_{low}}\right)^2 + 1} \right] - 1$ et $E'_0 = \frac{\omega_{high}}{\sqrt{1+\sqrt{1+\xi}}}$, puis ajusté ces deux paramètres pour obtenir leur dépendance en pression. Nous obtenons $E'_0 \propto \sqrt{p}$ et $\xi \propto \frac{1}{p}$.

Etape 2 : D'après $\xi = \frac{KD^2 \sin^2 \theta}{6JK_{eff}^2}$ et $K_{eff} = Ku^2 - \frac{D^2 \omega_{AFD}^2}{12J} = - \left[|K|u^2 + \frac{D^2 \omega_{AFD}^2}{12J} \right]$ (car $K < 0$), il y a deux possibilités pour relier le rapport $x = \frac{-|K|u^2}{D^2 \omega_{AFD}^2 / 12J}$ à ξ :

$$x_{\pm} = -1 + \frac{2 \sin^2(\theta)}{\xi} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{\xi}{\sin^2(\theta)}} \right] \quad (5.14)$$

x_{\pm} nous permet d'évaluer le rapport entre $|K|u^2$ et $\frac{D^2 \omega_{AFD}^2}{12J}$ en fonction de la pression. Pour calculer 5.14, nous utilisons ξ extrait de nos mesures et l'angle θ calculé par D. Wang à partir du Hamiltonien effectif. Ici pour la phase O_3 , nous utilisons le paramètre θ de la phase $Pca2_1$ aussi utilisé pour décrire O_2 . Nous trouvons que le cas x_+ est en meilleur accord avec notre expérience qui exige que $x_+ \propto 1/p$. $|x_+| \sim 10$, ce qui signifie que $|K|u^2 \gg \frac{D^2 \omega_{AFD}^2}{12J}$ donc $|K_{eff}| \approx |K|u^2$.

Nous avons pu extraire les paramètres $\sqrt{J|K|u^2}$ and $D\omega_{AFD}$ en fonction de la pression (Cf. FIG. 5.12) mais il nous est impossible d'extraire les paramètres individuels indépendamment. Nous constatons que les sauts en énergie des excitations d'onde de spin observés aux transitions $R3c \rightarrow Pna_{21}$ (O_1) et $Pna_{21} \rightarrow Pca_{21}$ (O_2) sont directement liés au paramètre θ .

Etape 3 : Après avoir vérifié à l'étape 2 que notre modèle était cohérent avec nos données expérimentales et l'angle θ extrait du calcul de D. Wang. Nous avons ajusté nos courbes expérimentales avec les relations 5.12a et 5.12b en considérant $\xi \propto 1/p$ et $E'_0 \propto \sqrt{p}$ (Cf. FIG. 5.10 b)).

5. MAGNÉTISME ET STRUCTURE DU COMPOSÉ MULTIFERROÏQUE BIFEO₃ SOUS PRESSION

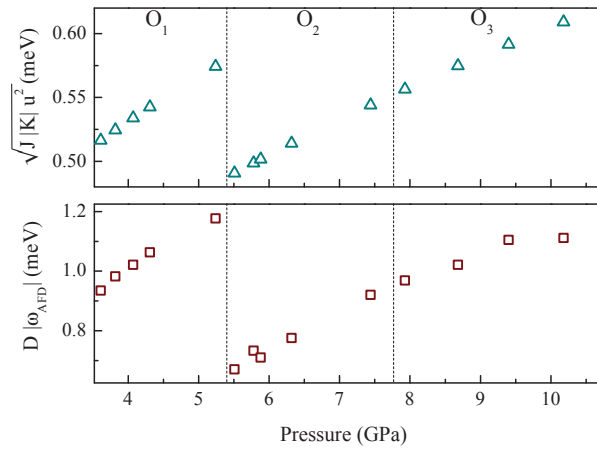


FIGURE 5.12 – Dépendance en pression des paramètres $\sqrt{J|K|u^2}$ et $D\omega_{AFD}$ à travers les phases O_1 , O_2 et O_3 .

5.3 Conclusion

Grâce au nouveau dispositif Raman sous pression développé durant cette thèse, nous avons pu suivre pour la première fois l'évolution des excitations magnétiques de BiFeO_3 à travers chacune de ses transitions structurales entre R3c, O_1 , O_2 , O_3 et Pnma jusqu'à une pression hydrostatique de 12 GPa à 300 K. Notre étude montre très clairement une disparition de la cycloïde antiferromagnétique à la première transition structurale à 3.5 GPa pour laisser place à un ordre antiferromagnétique canté au delà. Par ailleurs, les différentes phases structurales, à l'exception d'une, ont été reproduites par un calcul basé sur un Hamiltonien effectif. Les paramètres extraits de ce calcul combinés à modèle théorique de type Landau nous ont permis de reproduire de façon satisfaisante le comportement des excitations magnétiques dans les phases structurales R3c, O_1 , O_2 et O_3 . Cette étude de BiFeO_3 sous pression à basse énergie ouvre une nouvelle voie dans l'exploration des couplages entre les différents ordres ferroïques. Un développement futur de cette étude pourrait être l'analyse des phonons mesurés en dessous de 100 cm^{-1} par Raman sous pression afin d'élucider la nature de toutes les phases O_1 , O_2 et O_3 .

Conclusion et Perspectives

Durant cette thèse, j'ai développé un nouveau dispositif expérimental de diffusion Raman pour réaliser des mesures sous pression. Ce dispositif a été validé par l'étude à température ambiante du composé multiferroïque BiFeO_3 et par l'étude à basse température de la skutterudite $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$. Récemment nous avons été capables de mesurer un signal supraconducteur dans le dichalcogénure 2H-NbSe_2 ($T_c=7$ K) avec une température de l'échantillon inférieure à 4.5K et sous une pression de 7GPa. Ce dispositif permet donc de réaliser des mesures de diffusion Raman électronique et phononique à 4 K jusqu'à 20 GPa et de sonder des excitations de très basses énergies (~ 1 meV). A notre connaissance, c'est la première fois qu'un dispositif de spectroscopie Raman sous pression permet de mesurer des excitations électroniques d'aussi basses énergies et surtout à aussi basse température. Des améliorations d'automatisation peuvent être encore apportées au dispositif. Par ailleurs, l'utilisation de filtre notch (Optigrate) est une alternative intéressante pour retirer la contribution élastique et travailler avec un spectromètre en configuration simple afin d'accroître le signal Raman. Un tel dispositif permettrait d'étudier sous pression des composés qui possèdent un signal Raman faible.

J'ai réalisé une étude exhaustive du fermion lourd URu_2Si_2 à pression ambiante. Grâce au nouveau dispositif Raman sous pression, j'ai étudié le magnétisme et la structure du multiferroïque BiFeO_3 et l'ordre exotique et la structure de la skutterudite $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$.

Dans la skutterudite $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$, j'ai suivi l'évolution en pression des excitations de champ cristallin et des phonons. Bien que $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ retrouve un caractère métallique au dessus de 11 GPa aucun signe de transition structurale n'a été relevé sur la dépendance en pression des phonons. De plus, à 17 GPa dans une zone du diagramme de phase où $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ est métallique quelle que soit la température, nous observons toujours une transition structurale entre 40 K et 50 K. Ceci confirme l'idée selon laquelle la transition structurale n'est pas le précurseur de la transition métal-isolant à pression ambiante. Plusieurs effets sont observés sur les niveaux de champ cristallin. L'énergie de l'excitation entre le niveau fondamental $\Gamma_4^{(2)}$ et le premier niveau excité Γ_1 sur le site Pr(2) diminue et disparaîtrait vers 20 GPa. Le retour au niveau de base Γ_1 sous pression n'est donc pas la raison de la destruction de l'ordre exotique sous pression. Une nouvelle excitation est observée au dessus de 10 GPa à 10 cm^{-1} , nous pensons que cette excitation est associée à la levée de dégénérescence de l'état fondamental triplet $\Gamma_4^{(2)}$. Notre résultat le plus surprenant est la levée de dégénérescence du doublet non-Kramer Γ_{23} du Pr(1) au dessus de 8 GPa. Pour avancer dans la compréhension de la physique de ce composé, nous envisageons de mesurer les niveaux de champ cristallin

5. MAGNÉTISME ET STRUCTURE DU COMPOSÉ MULTIFERROÏQUE BIFeO₃ SOUS PRESSION

sous champ magnétique ainsi que des mesures de dichroïsme circulaire magnétique de rayons X des ions Pr.

Dans le composé URu₂Si₂, nous observons de nouvelles signatures de la phase d'ordre caché (17 K) par spectroscopie Raman, à savoir une excitation étroite à 14 cm⁻¹ et un gap de basse énergie en-dessous de 55 cm⁻¹, et ce, uniquement dans la symétrie A_{2g}. A plus haute température, nous confirmons la présence d'une excitation quasi-élastique de même symétrie. L'excitation étroite est la résonance sondée à Q₀ vue par diffusion inélastique de neutrons. Ce résultat est une nouvelle évidence du passage d'une structure tétragonale centrée à une structure tétragonale simple à la transition d'ordre caché. Le gap d'ordre caché observé en Raman est très certainement d'origine électronique. La nature de l'excitation HO qui émerge à l'intérieur de ce gap électronique est encore incertaine. Mais clairement les deux sont fortement liés par leur appartenance à la même symétrie. Nous proposons un scénario qui permet d'expliquer la réponse Raman quasi-élastique à haute température en A_{2g} et le pic étroit dans l'ordre caché. Ces excitations proviendraient des mêmes transitions de champ cristallin dont le temps de vie et la position seraient fortement affectées par la mise en place du gap de même symétrie. Rappelons que bien que la phase d'ordre caché ait une signature claire dans la symétrie A_{2g}, le paramètre d'ordre n'a pas nécessairement cette symétrie. Les théories à venir sur l'ordre caché devront être en mesure de reproduire une excitation dans la symétrie particulière A_{2g}. Expérimentalement, les perspectives sont d'utiliser le dispositif sous pression de spectroscopie Raman pour sonder ces nouvelles excitations au passage dans la phase antiferromagnétique. Nous avons également étudié la dynamique du réseau dans URu₂Si₂ par spectroscopie Raman, conductivité optique, diffusion inélastique de neutrons et calcul ab-initio. Aucun effet notable n'est observé sur les phonons au passage de la transition d'ordre caché. Principalement les phonons semblent affectés par la physique de Kondo. Ces résultats mettent en évidence la présence d'un couplage électron-phonon et suggère une anisotropie dans la physique de Kondo. En outre, nous avons mis en évidence cette anisotropie Kondo par l'observation d'un gap électronique connecté à l'établissement de la cohérence Kondo uniquement dans la symétrie E_g. Grâce au calcul des vertex Raman, nous apportons de nouvelles informations sur la localisation de la physique de Kondo dans l'espace réciproque.

Enfin, grâce à la combinaison de notre mesure Raman sous pression à température ambiante, d'une simulation numérique et d'un calcul théorique, nous proposons une compréhension globale du magnétisme de BiFeO₃ à travers ses différentes phases structurales jusqu'à 12 GPa. A la première transition structurale, la cycloïde magnétique de BiFeO₃ disparaît pour laisser place à un ordre antiferromagnétique canté. La dépendance en pression de différentes excitations magnétiques est relativement bien reproduite par les calculs dans cette première phase et les suivantes. La technique pression, parce qu'elle permet de modifier continûment les paramètres des ordres ferroïques, apporte de nouvelles perspectives pour explorer les couplages entre les ordres ferroïques.

Annexes

Annexe A

URu₂Si₂

A.1 Règles de sélection Raman du composé URu₂Si₂

Le composé URu₂Si₂ possède une symétrie tétragonale et appartient au groupe ponctuel D_{4h} (n° 139, I4/mmm). Dans ce groupe ponctuel, le tenseur Raman se décompose en six représentations irréductibles [Hayes, 2004] :

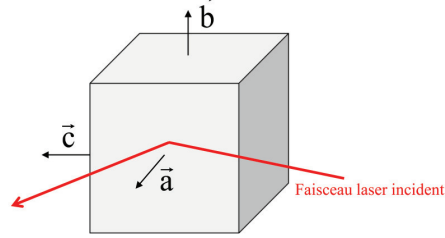
$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}} = \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{A_{1g}} + \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{A_{2g}} + \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{B_{1g}} + \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{B_{2g}} + \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{E_g(1)} + \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{E_g(2)} \quad (\text{A.1})$$

avec

$$\begin{aligned} \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{A_{1g}} &= \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{A_{2g}} = \begin{pmatrix} 0 & c & 0 \\ -c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{B_{1g}} = \begin{pmatrix} e & 0 & 0 \\ 0 & -e & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{B_{2g}} &= \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{E_g(1)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix} \quad \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{E_g(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -f \\ 0 & 0 & 0 \\ -f & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

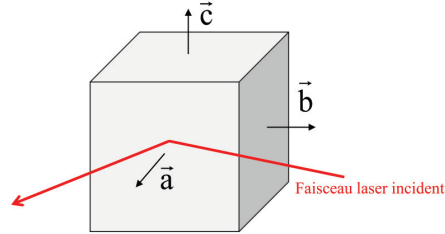
Les règles de sélection Raman de URu₂Si₂ que nous avons calculées comme expliqué dans le Chapitre 1 sont données dans les Tables A.1, A.2 A.3 et A.4.

Le coefficient ε a été introduit dans les calculs pour tenir compte du léger désalignement des polarisations incidentes \mathbf{e}_i et diffusées \mathbf{e}_d avec l'axe perpendiculaire à \mathbf{k}_i dans le plan. Ce désalignement peut induire des "fuites" de certaines symétries dans une configuration donnée. En pratique, il n'est pas toujours aisé d'aligner parfaitement le cristal dans le cryostat, il est donc possible que des fuites supplémentaires (non prises en compte dans nos calculs) puissent être observées.



Configurations	A_{1g}	B_{1g}	A_{2g}	B_{2g}	$E_g(1)$	$E_g(2)$
$a(b, b)\bar{a}$	a^2	c^2
$a(b, c)\bar{a}$.	.	$\varepsilon^2 f^2$	$\varepsilon^2 d^2$	e^2	.
$a(c, b)\bar{a}$.	.	$\varepsilon^2 f^2$	$\varepsilon^2 d^2$	e^2	.
$a(c, c)\bar{a}$	$(b - a\varepsilon^2)^2$	$\varepsilon^2 c^2$
$a(L, R)\bar{a}$	$(a - b)^2/4$	$c^2/4$.	.	e^2	.
$a(L, L)\bar{a}$	$(a + b)^2/4$	$c^2/4$

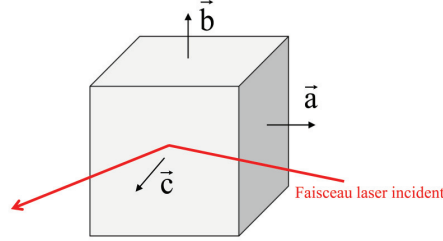
TABLE A.1 – Règles de sélection Raman pour différentes polarisations des lumières incidente et diffusée dans la configuration où l'échantillon est orienté pour que \mathbf{k}_i soit orienté selon l'axe \mathbf{a} et que l'axe \mathbf{b} soit vertical (Cf. schéma au dessus). \mathbf{L} et \mathbf{R} correspondent respectivement aux polarisations circulaires gauche et droite dans le plan perpendiculaire à \mathbf{k}_i .



Configurations	A_{1g}	B_{1g}	A_{2g}	B_{2g}	$E_g(1)$	$E_g(2)$
$a(c, c)\bar{a}$	b^2
$a(c, b)\bar{a}$	$\varepsilon^2 e^2$	e^2
$a(b, c)\bar{a}$	$\varepsilon^2 e^2$	e^2
$a(b, b)\bar{a}$	$(a + a\varepsilon^2)^2$	$(c - c\varepsilon^2)^2$.	$4\varepsilon^2 e^2$.	.
$a(L, R)\bar{a}$	$(a - b)^2/4$	$c^2/4$.	.	e^2	.
$a(L, L)\bar{a}$	$(a + b)^2/4$	$c^2/4$

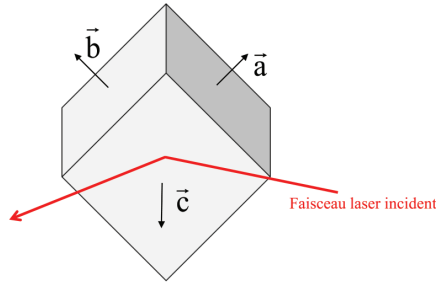
TABLE A.2 – Règles de sélection Raman pour différentes polarisations des lumières incidente et diffusée dans la configuration où l'échantillon est orienté pour que \mathbf{k}_i soit orienté selon l'axe \mathbf{a} et que l'axe \mathbf{c} soit vertical (Cf. schéma au dessus). \mathbf{L} et \mathbf{R} correspondent respectivement aux polarisations circulaires gauche et droite dans le plan perpendiculaire à \mathbf{k}_i .

ORDRES CACHÉS ET MAGNÉTISME ÉTUDIÉS PAR SPECTROSCOPIE RAMAN EN
CONDITIONS EXTRÊMES



Configurations	A_{1g}	B_{1g}	A_{2g}	B_{2g}	$E_g(1)$	$E_g(2)$
$c(\mathbf{b}, \mathbf{b})\bar{c}$	a^2	c^2
$c(\mathbf{b}, \mathbf{a})\bar{c}$.	.	f^2	d^2	.	$\varepsilon^2 e^2$
$c(\mathbf{a}, \mathbf{b})\bar{c}$.	.	f^2	d^2	.	$\varepsilon^2 e^2$
$c(\mathbf{a}, \mathbf{a})\bar{c}$	$(a + b\varepsilon^2)^2$	c^2	.	.	$4\varepsilon^2 e^2$.
$c(\mathbf{L}, \mathbf{R})\bar{c}$.	c^2	.	d^2	.	.
$c(\mathbf{L}, \mathbf{L})\bar{c}$	a^2	.	f^2	.	.	.

TABLE A.3 – Règles de sélection Raman pour différentes polarisations des lumières incidente et diffusée dans la configuration où l'échantillon est orienté pour que \mathbf{k}_i soit orienté selon l'axe \mathbf{c} et que l'axe \mathbf{b} soit vertical (Cf. schéma au dessus). \mathbf{L} et \mathbf{R} correspondent respectivement aux polarisations circulaires gauche et droite dans le plan perpendiculaire à \mathbf{k}_i .



Configurations	A_{1g}	B_{1g}	A_{2g}	B_{2g}	$E_g(1)$	$E_g(2)$
$c(\mathbf{ab}, \mathbf{ab})\bar{c}$	a^2	.	.	d^2	.	.
$c(\mathbf{ab}, \bar{\mathbf{a}}\mathbf{b})\bar{c}$.	c^2	f^2	.	$\varepsilon^2 e^2/2$	$\varepsilon^2 e^2/2$
$c(\bar{\mathbf{a}}\mathbf{b}, \mathbf{ab})\bar{c}$.	c^2	f^2	.	$\varepsilon^2 e^2/2$	$\varepsilon^2 e^2/2$
$c(\bar{\mathbf{a}}\mathbf{b}, \bar{\mathbf{a}}\mathbf{b})\bar{c}$	$(a - b\varepsilon^2)^2$.	.	d^2	.	.
$c(\mathbf{L}, \mathbf{R})\bar{c}$.	c^2	.	d^2	.	.
$c(\mathbf{L}, \mathbf{L})\bar{c}$	a^2	.	f^2	.	.	.

TABLE A.4 – Règles de sélection Raman pour différentes polarisations des lumières incidente et diffusée dans la configuration où l'échantillon est orienté à 45° , avec \mathbf{k}_i orienté selon l'axe \mathbf{c} (Cf. schéma au dessus). \mathbf{L} et \mathbf{R} correspondent respectivement aux polarisations circulaires gauche et droite dans le plan perpendiculaire à \mathbf{k}_i .

A.2 Transitions de champ cristallin visibles par spectroscopie Raman pour le groupe ponctuel D_{4h}

TABLE A.5 – Table du produit direct pour le groupe ponctuel D_{4h} en représentation simple et double.

\otimes	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_7
Γ_1 (A _{1g})	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_7
Γ_2 (A _{2g})	Γ_2	Γ_1	Γ_4	Γ_3	Γ_5	Γ_6	Γ_7
Γ_3 (B _{1g})	Γ_3	Γ_4	Γ_1	Γ_2	Γ_5	Γ_7	Γ_6
Γ_4 (B _{2g})	Γ_4	Γ_3	Γ_2	Γ_1	Γ_5	Γ_7	Γ_6
Γ_5 (E _g)	Γ_5	Γ_5	Γ_5	Γ_5	$\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4$	$\Gamma_6 \oplus \Gamma_7$	$\Gamma_6 \oplus \Gamma_7$
Γ_6	Γ_6	Γ_6	Γ_7	Γ_7	$\Gamma_6 \oplus \Gamma_7$	$\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_5$	$\Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5$
Γ_7	Γ_7	Γ_7	Γ_6	Γ_6	$\Gamma_6 \oplus \Gamma_7$	$\Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5$	$\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_5$

A.3 Extraction de la réponse A_{2g} pure

Dans le groupe d'espace n° 139 (D_{4h}), aucune configuration ne permet d'obtenir directement un signal Raman de symétrie A_{2g} pure. Nous détaillons ici chacune des étapes (Cf. Figure A.1) qui permettent d'extraire ce signal. Nous avons pris en compte pour chaque symétrie les coefficients d'intensité calculés dans les tables A.1, A.2, A.3 et A.4 (Cf. annexe A.1).

La première étape (Cf. FIG. A.1 (a)) nous a permis d'obtenir un spectre de symétries $f^2[A_{2g}] + d^2[B_{2g}]$ nettoyé de toutes fuites des symétries $[A_{1g}]$ et $[B_{1g}]$. Nous avons utilisé un spectre obtenu dans la configuration $\mathbf{c}(\mathbf{a}, \mathbf{b})\bar{\mathbf{c}}$ de symétries :

$$f^2[A_{2g}] + d^2[B_{2g}] + \varepsilon_1[A_{1g}] + \varepsilon_2[B_{1g}] \quad (\text{A.2})$$

auquel nous avons soustrait les fuites $[A_{1g}]$ et $[B_{1g}]$ de coefficients ε_1 et ε_2 (ici, $\varepsilon_1 \approx \varepsilon_2$) en utilisant un spectre mesuré dans la configuration $\mathbf{c}(\mathbf{a}, \mathbf{a})\bar{\mathbf{c}}$ de symétries :

$$x_1 \times (a^2[A_{1g}] + c^2[B_{1g}]) \quad \text{tel que} \quad x_1 = \varepsilon_1 \approx \varepsilon_2 \quad (\text{A.3})$$

Dans un second temps (Cf. FIG. A.1 (b)), nous avons ajouté au spectre de symétries $f^2[A_{2g}] + d^2[B_{2g}]$ obtenu à l'étape précédente un spectre de symétries $f^2[A_{2g}] + c^2[B_{1g}]$ mesuré dans la configuration $\mathbf{c}(\bar{\mathbf{a}}\mathbf{b}, \mathbf{a}\mathbf{b})\bar{\mathbf{c}}$. On obtient ainsi un spectre de symétries :

$$2f^2[A_{2g}] + d^2[B_{2g}] + d^2[B_{1g}] \quad (\text{A.4})$$

Les étapes suivantes vont nous permettre de soustraire du spectre, obtenu à l'étape 2, la contribution $d^2[B_{2g}] + d^2[B_{1g}]$ afin d'obtenir un spectre de symétrie $2f^2[A_{2g}]$ pure.

ORDRES CACHÉS ET MAGNÉTISME ÉTUDIÉS PAR SPECTROSCOPIE RAMAN EN CONDITIONS EXTRÊMES

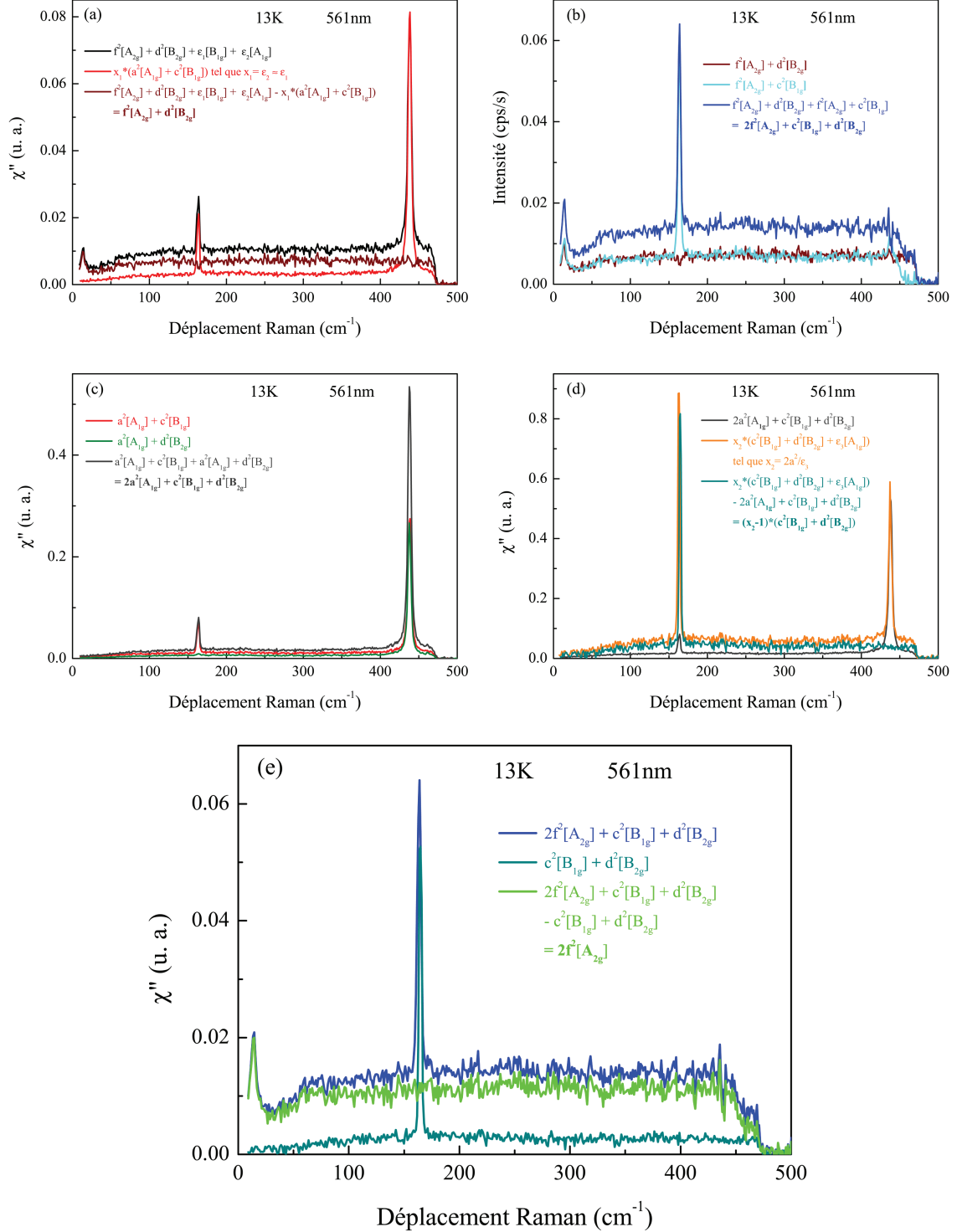


FIGURE A.1 – De (a) à (e) : Différentes étapes de calcul sur les spectres Raman obtenus dans différentes configurations de mesure afin d'obtenir un spectre de symétrie A_{2g} pure. Les coefficients a , b , c , d devant chaque symétrie correspondent à la pondération en intensité donnée par les règles de sélection Raman (cf Tables A.1, A.2, A.3 et A.4 en annexe). Les coefficients ε_1 , ε_2 et ε_3 correspondent à des fuites en intensité de certaines symétries dues aux mésalignements expérimentaux. x_1 et x_2 sont des coefficients de normalisation.

Sur la figure A.1 (c), nous avons additionné un spectre de symétries $a^2[A_{1g}] + c^2[B_{1g}]$ obtenu dans la configuration $\mathbf{c}(\mathbf{a}, \mathbf{a})\bar{\mathbf{c}}$ avec un spectre de symétries $a^2[A_{1g}] + d^2[B_{2g}]$ obtenu dans la configuration $\mathbf{c}(\bar{\mathbf{a}}\mathbf{b}, \bar{\mathbf{a}}\mathbf{b})\bar{\mathbf{c}}$. On obtient alors un spectre de symétries :

$$2a^2[A_{1g}] + d^2[B_{2g}] + c^2[B_{1g}] \quad (\text{A.5})$$

Ensuite grâce à l'utilisation de polarisations circulaires dans la configuration $\mathbf{c}(\mathbf{L}, \mathbf{R})\bar{\mathbf{c}}$ nous avons accès à un spectre de symétries :

$$x_2 \times (d^2[B_{2g}] + c^2[B_{1g}] + \varepsilon_3[A_{1g}]) \quad (\text{A.6})$$

Où x_2 est un coefficient de normalisation que nous avons choisi tel que $x_2 = 2a^2/\varepsilon_3$.

Ainsi en soustrayant la contribution (A.5) à la contribution (A.6), nous obtenons un spectre de symétries (Cf. FIG. A.1 (d)) :

$$(x_2 - 1) \times (d^2[B_{2g}] + c^2[B_{1g}]) \quad (\text{A.7})$$

Enfin, en retirant la contribution (A.7) $\times 1/(x_2 - 1)$ au spectre de symétries $2f^2[A_{2g}] + d^2[B_{2g}] + d^2[B_{1g}]$ obtenu Figure A.1 (b), nous avons accès à un spectre de symétrie $2f^2[A_{2g}]$ pure (Cf. FIG. A.1 (e)).

A.4 Groupes d'espace proposés par Harima pour l'ordre caché

La correspondance entre les représentations irréductibles respectives des groupes ponctuels locaux des atomes d'uranium proposés par Harima pour l'ordre caché est donnée dans la Table A.6.

ORDRES CACHÉS ET MAGNÉTISME ÉTUDIÉS PAR SPECTROSCOPIE RAMAN EN
CONDITIONS EXTRÊMES

Groupe d'espace	n°139 (D_{4h})	n°126 (D_{4h})	n°128 (D_{4h})	n°134 (D_{4h})	n°136 (D_{4h})
Groupe ponctuel local de U	D_{4h}	D_4	C_{4h}	D_{2d}	D_{2h}
Représentations irréductibles simples	$\Gamma_1^+ (A_{1g})$	$\Gamma_1 (A_1)$	$\Gamma_1^+ (A_g)$	$\Gamma_1 (A_1)$	$\Gamma_1^+ (A_g)$
	$\Gamma_2^+ (A_{2g})$	$\Gamma_2 (A_2)$	$\Gamma_1^+ (A_g)$	$\Gamma_2 (A_2)$	$\Gamma_3^+ (B_{1g})$
	$\Gamma_3^+ (B_{1g})$	$\Gamma_3 (B_1)$	$\Gamma_2^+ (B_g)$	$\Gamma_3 (B_1)$	$\Gamma_1^+ (A_g)$
	$\Gamma_4^+ (B_{2g})$	$\Gamma_4 (B_2)$	$\Gamma_2^+ (B_g)$	$\Gamma_4 (B_2)$	$\Gamma_3^+ (B_{1g})$
	$\Gamma_5^+ (E_g)$	$\Gamma_5 (E)$	$\Gamma_3^+ ({}^1E_g) \oplus \Gamma_4^+ ({}^2E_g)$	$\Gamma_5 (E)$	$\Gamma_2^+ (B_{2g}) \oplus \Gamma_4^+ (B_{3g})$
Représentations irréductibles doubles	Γ_6^+	Γ_6	$\Gamma_5^+ \oplus \Gamma_6^+$	Γ_6	Γ_5^+
	Γ_7^+	Γ_7	$\Gamma_7^+ \oplus \Gamma_8^+$	Γ_7	Γ_5^+

TABLE A.6 – Représentations irréductibles des nouveaux groupes de symétrie ponctuels du site de l'uranium dans URu_2Si_2 pour chacun des quatre groupes d'espace proposés par Harima et al. [Harima, 2010] pour la phase d'ordre caché. Ces quatre groupes d'espace partagent le même groupe ponctuel D_{4h} .

Annexe B

PrRu₄P₁₂

B.1 Règles de sélection Raman du composé PrRu₄P₁₂

PrRu₄P₁₂ appartient au groupe ponctuel T_h. Dans ce groupe ponctuel, le tenseur Raman se décompose en six représentations irréductibles [Hayes, 2004] :

$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}} = \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{A_g} + \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{^1E_g} + \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{^2E_g} + \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{T_g^1} + \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{T_g^2} + \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{T_g^3} \quad (\text{B.1})$$

avec

$$\begin{aligned} \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{A_g} &= \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix} \quad \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{^1E_g} = \begin{pmatrix} b + c\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & b - c\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & -2b \end{pmatrix} \quad \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{^2E_g} = \begin{pmatrix} -c + b\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & c + b\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & -2c \end{pmatrix} \\ \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{T_{g^1}} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \quad \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{T_{g^2}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{T_{g^3}} = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Les Tables B.1 et B.2 reportent les règles de sélection Raman que nous avons calculées dans différentes configurations.

Configurations	A _{1g}	¹ E _g	² E _g	T _{g1}	T _{g2}	T _{g3}
b(c, c) \bar{b}	<i>a</i>	$b - \sqrt{3}c$	$c - \sqrt{3}b$.	.	.
b(c, a) \bar{b}	.	.	.	<i>d</i>	.	$-d\varepsilon$
b(a, c) \bar{b}	.	.	.	<i>d</i>	.	$-d\varepsilon$
b(a, a) \bar{b}	<i>a</i>	$-2b$	$-2c$.	.	.
b(L, L) \bar{b}	.	$b + \frac{(b-\sqrt{3}c)}{2}$	$c + \frac{(c-\sqrt{3}b)}{2}$	<i>id</i>	.	.
b(L, R) \bar{b}	<i>a</i>	$-b + \frac{(b-\sqrt{3}c)}{2}$	$-c + \frac{(c-\sqrt{3}b)}{2}$.	.	.

TABLE B.1 – Règles de sélection Raman pour différentes polarisations des lumières incidente et diffusée dans la configuration où l'échantillon est orienté pour que \mathbf{k}_i soit orienté selon l'axe \mathbf{b} et que l'axe \mathbf{c} soit vertical. \mathbf{L} et \mathbf{R} correspondent respectivement aux polarisations circulaires gauche et droite dans le plan perpendiculaire à \mathbf{k}_i .

Configurations	A _{1g}	¹ E _g	² E _g	T _{g1}	T _{g2}	T _{g3}
a(ac, ac) \bar{a}	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	.	.	<i>d</i>
b(ac, a\bar{c}) \bar{b}	.	$-c\sqrt{3}$	$b\sqrt{3}$	$-d\varepsilon/\sqrt{2}$	$-d\varepsilon/\sqrt{2}$.
b(a\bar{c}, ac) \bar{b}	.	$-c\sqrt{3}$	$b\sqrt{3}$	$-d\varepsilon/\sqrt{2}$	$-d\varepsilon/\sqrt{2}$.
b(a\bar{c}, a\bar{c}) \bar{b}	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	.	.	$-d$
b(L, L) \bar{b}	.	$(3b - c\sqrt{3})/2$	$(3c + b\sqrt{3})/2$	<i>id</i>	.	.
b(L, R) \bar{b}	<i>a</i>	$(-b - c\sqrt{3})/2$	$(-c + b\sqrt{3})/2$.	.	.

TABLE B.2 – Règles de sélection Raman pour différentes polarisations des lumières incidente et diffusée dans la configuration où l'échantillon est orienté pour que \mathbf{k}_i soit orienté selon l'axe \mathbf{b} et que l'axe \mathbf{c} soit à 45°. \mathbf{L} et \mathbf{R} correspondent respectivement aux polarisations circulaires gauche et droite dans le plan perpendiculaire à \mathbf{k}_i .

Bibliographie

- [Altarawneh, 2012] Altarawneh, M. M., Harrison, N., Li, G., Balicas, L., Tobash, P. H., Ronning, F. et Bauer, E. D. *Physical Review Letters* **108(6)**, p. 066407 (2012).
- [Amato, 2004] Amato, A., Graf, M. J., Visser, A. d., Amitsuka, H., Andreica, D. et Schenck, A. *Journal of Physics : Condensed Matter* **16(40)**, pp. S4403–S4420 (2004).
- [Amitsuka, 2007] Amitsuka, H., Matsuda, K., Kawasaki, I., Tenya, K., Yokoyama, M., Sekine, C., Tateiwa, N., Kobayashi, T., Kawarazaki, S. et Yoshizawa, H. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **310(2)**, pp. 214–220 (2007).
- [Anderson, 1961] Anderson, P. W. *Physical Review* **124(1)**, pp. 41–53 (1961).
- [Aoki, 2002] Aoki, Y., Namiki, T., Matsuda, T. D., Abe, K., Sugawara, H. et Sato, H. *Physical Review B* **65(6)**, p. 064446 (2002).
- [Aoki, 2005] Aoki, Y., Sugawara, H., Hisatomo, H. et Sato, H. *Journal of the Physical Society of Japan* **74(1)**, pp. 209–221 (2005).
- [Aoki, 2010] Aoki, D., Bourdarot, F., Hassinger, E., Knebel, G., Miyake, A., Raymond, S., Taufour, V. et Flouquet, J. *Journal of Physics : Condensed Matter* **22(16)**, p. 164205 (2010).
- [Aoki, 2011] Aoki, Y., Namiki, T., R. Saha, S., Tayama, T., Sakakibara, T., Shiina, R., Shiba, H., Sugawara, H. et Sato, H. *Journal of the Physical Society of Japan* **80(5)**, p. 054704 (2011).
- [Ascher, 1966] Ascher, E., Rieder, H., Schmid, H. et Stössel, H. *Journal of Applied Physics* **37(3)**, pp. 1404–1405 (1966).
- [Ashcroft, 2002] Ashcroft, N. W. et Mermin, N. D. *Physique des solides*. EDP Sciences, (2002).
- [Astrov, 1961] Astrov, D. N. *Soviet Physics JETP* **13(4)**, pp. 729–733 (1961).
- [Aynajian, 2010] Aynajian, P., da Silva Neto, E. H., Parker, C. V., Huang, Y., Pasupathy, A., Mydosh, J. et Yazdani, A. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **107(23)**, pp. 10383–10388 (2010).

BIBLIOGRAPHIE

- [Bareille, 2014] Bareille, C., Boariu, F. L., Schwab, H., Lejay, P., Reinert, F. et Santander-Syro, A. F. *Nature Communications* **5(4326)**, p. 4326 (2014).
- [Barnett, 1973] Barnett, J. D., Block, S. et Piermarini, G. J. *Review of Scientific Instruments* **44(1)**, pp. 1–9 (1973).
- [Bauer, 2002] Bauer, E., Frederick, N., Ho, P.-C., Zapf, V. et Maple, M. *Physical Review B* **65(10)** (2002).
- [Becker, 1977] Becker, K. W., Fulde, P. et Keller, J. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **28(1)**, pp. 9–18 (1977).
- [Behnia, 2005] Behnia, K., Bel, R., Kasahara, Y., Nakajima, Y., Jin, H., Aubin, H., Izawa, K., Matsuda, Y., Flouquet, J., Haga, Y., Onuki, Y. et Lejay, P. *Physical Review Letters* **94(15)**, p. 156405 (2005).
- [Belik, 2009] Belik, A. A., Yusa, H., Hirao, N., Ohishi, Y. et Takayama-Muromachi, E. *Chemistry of Materials* **21(14)**, pp. 3400–3405 (2009).
- [Bernal, 2006] Bernal, O., Moroz, M., Ishida, K., Murakawa, H., Reyes, A., Kuhns, P., MacLaughlin, D., Mydosh, J. et Gortenmulder, T. *Physica B : Condensed Matter* , **378-380**, pp. 574–575 (2006).
- [Boariu, 2013] Boariu, F. L., Bareille, C., Schwab, H., Nuber, A., Lejay, P., Durakiewicz, T., Reinert, F. et Santander-Syro, A. F. *Physical Review Letters* **110(15)**, p. 156404 (2013).
- [Boehler, 2004] Boehler, R. et De Hantsetters, K. *High Pressure Research* **24(3)**, pp. 391–396 (2004).
- [Bonn, 1988] Bonn, D. A., Garrett, J. D. et Timusk, T. *Physical Review Letters* **61(11)**, pp. 1305–1308 (1988).
- [Bourdarot, 2004] Bourdarot, F., Fak, B., Habicht, K. et Prokes, K. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* , **272-276**, pp. E31–E32 (2004).
- [Bourdarot, 2010] Bourdarot, F., Hassinger, E., Raymond, S., Aoki, D., Taufour, V., Regnault, L.-P. et Flouquet, J. *Journal of the Physical Society of Japan* **79(6)**, p. 064719 (2010).
- [Bourdarot, 2014] Bourdarot, F., Raymond, S. et Regnault, L.-P. *Philosophical Magazine* (2014).
- [Broholm, 1987] Broholm, C., Kjems, J. K., Buyers, W. J. L., Matthews, P., Palstra, T. T. M., Menovsky, A. A. et Mydosh, J. A. *Physical Review Letters* **58(14)**, pp. 1467–1470 (1987).

ORDRES CACHÉS ET MAGNÉTISME ÉTUDIÉS PAR SPECTROSCOPIE RAMAN EN
CONDITIONS EXTRÊMES

-
- [Broholm, 1991] Broholm, C., Lin, H., Matthews, P. T., Mason, T. E., Buyers, W. J. L., Collins, M. F., Menovsky, A. A., Mydosh, J. A. et Kjems, J. K. *Physical Review B* **43(16)**, pp. 12809–12822 (1991).
- [Buhot, 2014a] Buhot, J., Méasson, M.-A., Gallais, Y., Cazayous, M., Lapertot, G., Aoki, D. et Sacuto, A. *arXiv :1407.4651 [cond-mat]* (2014).
- [Buhot, 2014b] Buhot, J., Méasson, M. A., Gallais, Y., Cazayous, M., Sacuto, A., Bourdarot, F., Raymond, S., Lapertot, G., Aoki, D., Regnault, L. P., Ivanov, A., Piekarz, P., Parlinski, K., Legut, D., Homes, C. C., Lejay, P. et Lobo, R. P. S. M. *arXiv :1410.3101 [cond-mat]* (2014). *arXiv : 1410.3101*.
- [Buhot, 2015] Buhot, J., Méasson, M. A., Gallais, Y., Cazayous, M., Sacuto, A., Bourdarot, F., Raymond, S., Lapertot, G., Aoki, D., Regnault, L. P., Ivanov, A., Piekarz, P., Parlinski, K., Legut, D., Homes, C. C., Lejay, P. et Lobo, R. P. S. M. *Physical Review B* **91(3)**, p. 035129 (2015).
- [Butch, 2010] Butch, N. P., Jeffries, J. R., Chi, S., Leão, J. B., Lynn, J. W. et Maple, M. B. *Physical Review B* **82(6)**, p. 060408 (2010).
- [Butch, 2012] Butch, N. P., Manley, M. E., Jeffries, J. R., Janoschek, M., Huang, K., Maple, M. B. et Lynn, J. W. *arXiv preprint arXiv :1212.6238* (2012).
- [Butch, 2015] Butch, N. P., Manley, M. E., Jeffries, J. R., Janoschek, M., Huang, K., Maple, M. B., Said, A. H., Leu, B. M. et Lynn, J. W. *Physical Review B* **91(3)**, p. 035128 (2015).
- [Cardona, 1982] Cardona, M., Chang, R. K., Güntherodt, G., Long, M. B. et Vogt, H. *Light Scattering in Solids II : Basic Concepts and Instrumentation*. Springer Berlin Heidelberg, (1982).
- [Cardona, 2000] Cardona, M. et Güntherodt, G. *Light Scattering in Solids VII : Crystal-field and magnetic excitations*. Springer, (2000).
- [Catalan, 2009] Catalan, G. et Scott, J. F. *Advanced Materials* **21(24)**, pp. 2463–2485 (2009).
- [Cazayous, 2008] Cazayous, M., Gallais, Y., Sacuto, A., de Sousa, R., Lebeugle, D. et Colson, D. *Physical Review Letters* **101(3)** (2008).
- [Chandra, 2002] Chandra, P., Coleman, P., Mydosh, J. A. et Tripathi, V. *Nature* **417(6891)**, pp. 831–834 (2002).
- [Chandra, 2013] Chandra, P., Coleman, P. et Flint, R. *Nature* **493(7434)**, pp. 621–626 (2013).
- [Chu, 2008] Chu, C. W. *AAPPS Bulletin* **18(4)**, p. 9 (2008).

BIBLIOGRAPHIE

- [Cohen, 1992] Cohen, R. E. *Nature* **358(6382)**, pp. 136–138 (1992).
- [Cooper, 1986] Cooper, S. L., Klein, M. V., Fisk, Z. et Smith, J. L. *Physical Review B* **34(9)**, p. 6235 (1986).
- [Cooper, 1987] Cooper, S. L., Klein, M. V., Maple, M. B. et Torikachvili, M. S. *Physical Review B* **36(10)**, pp. 5743–5746 (1987).
- [Cooper, 1988] Cooper, S. L., Klein, M. V., Fisk, Z. et Smith, J. L. *Physical Review B* **37(4)**, p. 2251 (1988).
- [Cordier, 1985] Cordier, G., Czech, E., Schäfer, H. et Woll, P. *Journal of the Less Common Metals* **110(1–2)**, pp. 327–330 (1985).
- [Curie, 1894] Curie, P. *J. Phys. Theor. Appl.* , **3**, pp. 393–415 (1894).
- [Dakovski, 2011] Dakovski, G. L., Li, Y., Gilbertson, S. M., Rodriguez, G., Balatsky, A. V., Zhu, J.-X., Gofryk, K., Bauer, E. D., Tobash, P. H. et Taylor, A. *Physical Review B* **84(16)**, p. 161103 (2011).
- [Davis, 1977] Davis, L. C. et Feldkamp, L. A. *Physical Review B* **15(6)**, pp. 2961–2969 (1977).
- [de Sousa, 2008] de Sousa, R. et Moore, J. *Physical Review B* **77(1)** (2008).
- [de Sousa, 2013] de Sousa, R., Allen, M. et Cazayous, M. *Physical Review Letters* **110(26)**, p. 267202 (2013).
- [de Visser, 1986] de Visser, A., Kayzel, F. E., Menovsky, A. A., Franse, J. J. M., van den Berg, J. et Nieuwenhuys, G. J. *Physical Review B* **34(11)**, pp. 8168–8171 (1986).
- [Debernardi, 1999] Debernardi, A. et Cardona, M. *Physica B : Condensed Matter* , **263**, pp. 687–690 (1999).
- [Devereaux, 2007] Devereaux, T. P. et Hackl, R. *Review of Modern Physics* **79(1)**, pp. 175–233 (2007).
- [Drozdov, 2014] Drozdov, A. P., Erements, M. I. et Troyan, I. A. *arXiv :1412.0460 [cond-mat]* (2014). arXiv : 1412.0460.
- [Dzyaloshinskii, 1960] Dzyaloshinskii, I. E. *Soviet Physics JETP* , **10**, pp. 628–629 (1960).
- [Ederer, 2005] Ederer, C. et Spaldin, N. A. *Physical Review B* **71(6)**, p. 060401 (2005).
- [Eggert, 1989] Eggert, J. H., Goettel, K. A. et Silvera, I. F. *Physical Review B* **40(8)**, pp. 5724–5732 (1989).
- [Erements, 1996] Erements, M. I. *High Pressure Experimental Methods*. Oxford University Press, (1996).
- [Fano, 1961] Fano, U. *Physical Review* **124(6)**, pp. 1866–1878 (1961).

ORDRES CACHÉS ET MAGNÉTISME ÉTUDIÉS PAR SPECTROSCOPIE RAMAN EN
CONDITIONS EXTRÊMES

-
- [Fetter, 2003] Fetter, A. L. et Walecka, J. D. *Quantum Theory of Many-particle Systems*. Courier Dover Publications, (2003).
- [Fisher, 1990] Fisher, R. A., Kim, S., Wu, Y., Phillips, N. E., McElfresh, M. W., Torikachvili, M. S. et Maple, M. B. *Physica B : Condensed Matter* **163(1–3)**, pp. 419–423 (1990).
- [Fishman, 2013] Fishman, R. S., Haraldsen, J. T., Furukawa, N. et Miyahara, S. *Physical Review B* **87(13)**, p. 134416 (2013).
- [Forman, 1972] Forman, R. A., Piermarini, G. J., Barnett, J. D. et Block, S. *Science* **176(4032)**, pp. 284–285 (1972).
- [Gallais, 2003] Gallais, Y. *Diffusion Raman électronique dans les Cuprates Supraconducteurs*. PhD thesis, Université Paris 6, (2003).
- [Gallais, 2013] Gallais, Y., Fernandes, R. M., Paul, I., Chauvière, L., Yang, Y.-X., Méasson, M.-A., Cazayous, M., Sacuto, A., Colson, D. et Forget, A. *Physical Review Letters* **111(26)**, p. 267001 (2013).
- [Gifford, 1965] Gifford, W. E. et Longsworth, R. C. *Int. Adv. Cryog. Eng.* , **10**, p. 69 (1965).
- [Goncharov, 2003] Goncharov, A. F. et Struzhkin, V. V. *Journal of Raman Spectroscopy* **34(7-8)**, pp. 532–548 (2003).
- [Goncharov, 2012] Goncharov, A. F. *International Journal of Spectroscopy* , **2012**, pp. 1–16 (2012).
- [Grimsditch, 1975] Grimsditch, M. H. et Ramdas, A. K. *Physical Review B* **11(8)**, p. 3139 (1975).
- [Guennou, 2011] Guennou, M., Bouvier, P., Chen, G. S., Dkhil, B., Haumont, R., Garbarino, G. et Kreisel, J. *Physical Review B* **84(17)**, p. 174107 (2011).
- [Guo, 2012] Guo, W. T., Chen, Z. G., Williams, T. J., Garrett, J. D., Luke, G. M. et Wang, N. L. *Physical Review B* **85(19)**, p. 195105 (2012).
- [Hall, 2012] Hall, J. S., Nagel, U., Uleksin, T., Room, T., Williams, T., Luke, G. et Timusk, T. *Physical Review B* **86(3)**, p. 035132 (2012).
- [Hanzawa, 2007] Hanzawa, K. *Journal of Physics : Condensed Matter* **19(7)**, p. 072202 (2007).
- [Harima, 2002] Harima, H., Takegahara, K., H. Curnoe, S. et Ueda, K. *Journal of the Physical Society of Japan* **71(Suppl)**, pp. 70–73 (2002).
- [Harima, 2003] Harima, H., Takegahara, K., Ueda, K. et Curnoe, S. H. *Acta Physica Polonica B* , **34**, p. 1189 (2003).

BIBLIOGRAPHIE

- [Harima, 2010] Harima, H., Miyake, K. et Flouquet, J. *Journal of the Physical Society of Japan* **79(3)**, p. 033705 (2010).
- [Hassinger, 2008] Hassinger, E., Knebel, G., Izawa, K., Lejay, P., Salce, B. et Flouquet, J. *Physical Review B* **77(11)**, p. 115117 (2008).
- [Hassinger, 2010] Hassinger, E., Knebel, G., Matsuda, T. D., Aoki, D., Taufour, V. et Flouquet, J. *Physical Review Letters* **105(21)**, p. 216409 (2010).
- [Haule, 2009] Haule, K. et Kotliar, G. *Nature Physics* **5(11)**, pp. 796–799 (2009).
- [Haumont, 2006] Haumont, R., Kreisel, J. et Bouvier, P. *Phase Transitions* **79(12)**, pp. 1043–1064 (2006).
- [Haumont, 2009] Haumont, R., Bouvier, P., Pashkin, A., Rabia, K., Frank, S., Dkhil, B., Crichton, W. A., Kuntscher, C. A. et Kreisel, J. *Physical Review B* **79(18)**, p. 184110 (2009).
- [Hayes, 2004] Hayes, W. et Loudon, R. *Scattering of Light by Crystals*. Dover Books on Physics. Dover Publications, (2004).
- [Hoesch, 2013] Hoesch, M., Piekarz, P., Bosak, A., Le Tacon, M., Krisch, M., Kozłowski, A., Oleś, A. M. et Parlinski, K. *Physical Review Letters* **110(20)**, p. 207204 (2013).
- [Ikeda, 1998] Ikeda, H. et Ohashi, Y. *Physical review letters* **81(17)**, p. 3723 (1998).
- [Iwasa, 2005] Iwasa, K., Hao, L., Kuwahara, K., Kohgi, M., Saha, S. R., Sugawara, H., Aoki, Y., Sato, H., Tayama, T. et Sakakibara, T. *Physical Review B* **72(2)**, p. 024414 (2005).
- [Kambe, 2013] Kambe, S., Tokunaga, Y., Sakai, H., Matsuda, T. D., Haga, Y., Fisk, Z. et Walstedt, R. E. *Physical Review Letters* **110(24)**, p. 246406 (2013).
- [Kasuya, 1997] Kasuya, T. *Journal of the Physical Society of Japan* **66(11)**, pp. 3348–3351 (1997).
- [Khveshchenko, 1994] Khveshchenko, D. V. et Wiegmann, P. B. *Physical Review Letters* **73(3)**, pp. 500–503 (1994).
- [Kiss, 2005] Kiss, A. et Fazekas, P. *Physical Review B* **71(5)** (2005).
- [Klemens, 1966] Klemens, P. G. *Physical Review* **148(2)**, pp. 845–848 (1966).
- [Klotz, 2009] Klotz, S., Chervin, J.-C., Munsch, P. et Le Marchand, G. *Journal of Physics D : Applied Physics* **42(7)**, p. 075413 (2009).
- [Knebel, 2011] Knebel, G., Buhot, J., Aoki, D., Lapertot, G., Raymond, S., Ressouche, E. et Flouquet, J. *Journal of the Physical Society of Japan* **80(Suppl. A)** (2011).

ORDRES CACHÉS ET MAGNÉTISME ÉTUDIÉS PAR SPECTROSCOPIE RAMAN EN
CONDITIONS EXTRÊMES

-
- [Knight, 1989] Knight, D. S. et White, W. B. *Journal of Materials Research* **4(02)**, pp. 385–393 (1989).
- [Kondo, 1964] Kondo, J. *Progress of Theoretical Physics* **32(1)**, pp. 37–49 (1964).
- [Kornev, 2006] Kornev, I. A., Bellaiche, L., Janolin, P.-E., Dkhil, B. et Suard, E. *Physical Review Letters* **97(15)**, p. 157601 (2006).
- [Korringa, 1950] Korringa, J. *Physica* **16(7–8)**, pp. 601–610 (1950).
- [Koster, 1963] Koster, G. F. *Properties of the thirty-two point groups*. M.I.T. Press, Cambridge, (1963).
- [Kozlenko, 2011] Kozlenko, D. P., Belik, A. A., Belushkin, A. V., Lukin, E. V., Marshall, W. G., Savenko, B. N. et Takayama-Muromachi, E. *Physical Review B* **84(9)**, p. 094108 (2011).
- [Kresse, 1996] Kresse, G. et Furthmüller, J. *Physical Review B* **54(16)**, pp. 11169–11186 (1996).
- [Kubel, 1990] Kubel, F. et Schmid, H. *Acta Crystallographica Section B Structural Science* **46(6)**, pp. 698–702 (1990).
- [Kubo, 1966] Kubo, R. *Reports on Progress in Physics* **29(1)**, p. 255 (1966).
- [Kung, 2015] Kung, H.-H., Baumbach, R. E., Bauer, E. D., Thorsmølle, V. K., Zhang, W.-L., Haule, K., Mydosh, J. A. et Blumberg, G. *Science* , p. 1259729 (2015).
- [Kuramoto, 2006] Kuramoto, Y., Kiss, A., Otsuki, J. et Kusunose, H. *Journal of the Physical Society of Japan* **75(Suppl)**, pp. 209–214 (2006).
- [Kuwahara, 1997] Kuwahara, K., Amitsuka, H., Sakakibara, T., Suzuki, O., Nakamura, S., Goto, T., Mihalik, M., Menovsky, A., De Visser, A. et Franse, J. *Journal of the Physical Society of Japan* **66(10)**, pp. 3251–3258 (1997).
- [Lampakis, 2006] Lampakis, D., Palles, D., Liarokapis, E. et Mydosh, J. *Physica B : Condensed Matter* , **378–380**, pp. 578–580 (2006).
- [Landau, 1957] Landau, L. D. *Soviet Physics JETP* **3(6)**, pp. 920–925 (1957).
- [Le Tacon, 2006] Le Tacon, M. “Un gap peut en cacher un autre” *Une exploration de la phase supraconductrice des cuprates par sonde Raman électronique*. PhD thesis, Université Paris-Diderot-Paris VII, (2006).
- [Lebeugle, 2007a] Lebeugle, D., Colson, D., Forget, A. et Viret, M. *Applied Physics Letters* **91(2)**, p. 022907 (2007).
- [Lebeugle, 2007b] Lebeugle, D., Colson, D., Forget, A., Viret, M., Bonville, P., Marucco, J. F. et Fusil, S. *Physical Review B* **76(2)**, p. 024116 (2007).

BIBLIOGRAPHIE

- [Lebeugle, 2008] Lebeugle, D., Colson, D., Forget, A., Viret, M., Bataille, A. M. et Gukasov, A. *Physical Review Letters* **100(22)**, p. 227602 (2008).
- [Lee, 1999] Lee, C. H., Oyanagi, H., Sekine, C., Shirotani, I. et Ishii, M. *Physical Review B* **60(19)**, p. 13253 (1999).
- [Lee, 2001] Lee, C. H., Matsuhata, H., Yamamoto, A., Ohta, T., Takazawa, H., Ueno, K., Sekine, C., Shirotani, I. et Hirayama, T. *Journal of Physics : Condensed Matter* **13(2)**, p. L45 (2001).
- [Lee, 2004] Lee, C. H., Matsuhata, H., Yamaguchi, H., Sekine, C., Kihou, K., Suzuki, T., Noro, T. et Shirotani, I. *Physical Review B* **70(15)**, p. 153105 (2004).
- [Levallois, 2011] Levallois, J., Lévy-Bertrand, F., Tran, M. K., Stricker, D., Mydosh, J. A., Huang, Y.-K. et van der Marel, D. *Physical Review B* **84(18)**, pp. 184420–1 (2011).
- [Liu, 1993] Liu, R., Salamon, D., Klein, M. V., Cooper, S. L., Lee, W. C., Cheong, S.-W. et Ginsberg, D. M. *Physical Review Letters* **71(22)**, pp. 3709–3712 (1993).
- [Loudon, 1965] Loudon, R. *Physical Review* **137(6A)**, p. A1784 (1965).
- [Loudon, 2000] Loudon, R. *The Quantum Theory of Light*. Oxford University Press, (2000).
- [Lumeau, 2006] Lumeau, J., Smirnov, V. et Glebov, L. *Tunable Ultra-Narrow Band-Pass Filters Based on Volume Bragg Grating*. In Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference and Photonic Applications Systems Technologies, Technical Digest (CD), , p. CWK1. Optical Society of America, (2006).
- [Maksimov, 1992] Maksimov, A. A., Puchkov, A. V., Tartakovskii, I. I., Timofeev, V. B., Reznik, D. et Klein, M. V. *Solid State Communications* **81(5)**, pp. 407–410 (1992).
- [Mao, 1986] Mao, H. K., Xu, J. et Bell, P. M. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth* **91(B5)**, pp. 4673–4676 (1986).
- [Maple, 1986] Maple, M. B., Chen, J. W., Dalichaouch, Y., Kohara, T., Rossel, C., Torikachvili, M. S., McElfresh, M. W. et Thompson, J. D. *Physical Review Letters* **56(2)**, pp. 185–188 (1986).
- [Maple, 2006] Maple, M. B., Butch, N. P., Frederick, N. A., Ho, P.-C., Jeffries, J. R., Sayles, T. A., Yanagisawa, T., Yuhasz, W. M., Chi, S., Kang, H. J., Lynn, J. W., Dai, P., McCall, S. K., McElfresh, M. W., Fluss, M. J., Henkie, Z. et Pietraszko, A. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **103(18)**, pp. 6783–6789 (2006).

ORDRES CACHÉS ET MAGNÉTISME ÉTUDIÉS PAR SPECTROSCOPIE RAMAN EN
CONDITIONS EXTRÊMES

- [Martinho, 2007] Martinho, H., Pagliuso, P. G., Fritsch, V., Moreno, N. O., Sarrao, J. L. et Rettori, C. *Physical Review B* **75**(4), p. 045108 (2007).
- [Matsuda, 2001] Matsuda, K., Kohori, Y., Kohara, T., Kuwahara, K. et Amitsuka, H. *Physical Review Letters* **87**(8) (2001).
- [McElfresh, 1987] McElfresh, M. W., Thompson, J. D., Willis, J. O., Maple, M. B., Kohara, T. et Torikachvili, M. S. *Physical Review B* **35**(1), pp. 43–47 (1987).
- [Measson, 2004] Measson, M.-A., Braithwaite, D., Flouquet, J., Seyfarth, G., Brison, J. P., Lhotel, E., Paulsen, C., Sugawara, H. et Sato, H. *Physical Review B* **70**(6), p. 064516 (2004).
- [Menéndez, 1984] Menéndez, J. et Cardona, M. *Physical Review B* **29**(4), p. 2051 (1984).
- [Mentink, 1996] Mentink, S. A. M., Mason, T. E., Sullow, S., Nieuwenhuys, G. J., Menovsky, A. A., Mydosh, J. A. et Perenboom, J. A. A. J. *Physical Review B* **53**(10), pp. R6014–R6017 (1996).
- [Mialitsin, 2010] Mialitsin, A. *Raman scattering from layered superconductors : effects of charge ordering, two-band superconductivity, and structural disorder*. PhD thesis, New Brunswick Rutgers, (2010).
- [Miyake, 2004] Miyake, A., Shimizu, K., Sekine, C., Kihou, K. et Shirotnani, I. *Journal of the Physical Society of Japan* **73**(9), pp. 2370–2372 (2004).
- [Miyake, 2006] Miyake, A., Nakamoto, Y., Kagayama, T., Takeda, K., Ohishi, Y., Shimizu, K., Kihou, K., Sekine, C. et Shirotnani, I. *Physica B : Condensed Matter* , **378-380**, pp. 199–200 (2006).
- [Miyake, 2007] Miyake, A. *Characteristic Electronic Properties of PrRu₄P₁₂ and alpha-Mn under Pressure*. PhD thesis, Osaka University, (2007).
- [Miyake, 2008] Miyake, A., Holmes, A., Kagayama, T., Shimizu, K., Sekine, C., Shirotnani, I., Kikuchi, D., Sugawara, H. et Sato, H. *Physica B : Condensed Matter* **403**(5-9), pp. 1298–1300 (2008).
- [Moreau, 1971] Moreau, J. M., Michel, C., Gerson, R. et James, W. J. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **32**(6), pp. 1315–1320 (1971).
- [Moriya, 1963] Moriya, T. *Journal of the Physical Society of Japan* **18**(4), pp. 516–520 (1963).
- [Mydosh, 2011] Mydosh, J. A. et Oppeneer, P. M. *Reviews of Modern Physics* **83**(4), pp. 1301–1322 (2011).
- [Mydosh, 2014] Mydosh, J. et Oppeneer, P. *Philosophical Magazine* (2014).

BIBLIOGRAPHIE

- [Nagel, 2012] Nagel, U., Uleksin, T., Room, T., Lobo, R. P. S. M., Lejay, P., Homes, C. C., Hall, J. S., Kinross, A. W., Purdy, S. K., Munsie, T., Williams, T. J., Luke, G. M. et Timusk, T. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **109(47)**, pp. 19161–19165 (2012).
- [Nyhus, 1995] Nyhus, P., Cooper, S. L. et Fisk, Z. *Physical Review B* **51(21)**, pp. 15626–15629 (1995).
- [Nyhus, 1997] Nyhus, P., Cooper, S. L., Fisk, Z. et Sarrao, J. *Physical Review B* **55(18)**, pp. 12488–12496 (1997).
- [Ogita, 2007] Ogita, N., Kojima, R., Hasegawa, T., Takasu, Y., Udagawa, M., Kondo, T., Takeda, N., Ikeno, T., Ishikawa, K., Sugawara, H., Kikuchi, D., Sato, H., Sekine, C. et Shirotnani, I. *Journal of Physics : Conference Series* , **92**, p. 012123 (2007).
- [Ogita, 2009] Ogita, N., Kojima, R., Hasegawa, T., Udagawa, M., Sugawara, H. et Sato, H. *Journal of Physics : Conference Series* **150(4)**, p. 042147 (2009).
- [Ogita, 2011] Ogita, N., Kojima, R., Hasegawa, T., Sugawra, H., Sato, H. et Udagawa, M. *Chinese Journal of Physics* **49(1)**, pp. 471–479 (2011).
- [Okamura, 2012] Okamura, H., Ohta, N., Takigawa, A., Matsutori, I., Shoji, K., Miyata, K., Matsunami, M., Nanba, T., Sugawara, H., Sekine, C., Shirotnani, I., Sato, H., Moriwaki, T., Ikemoto, Y., Liu, Z. et Carr, G. L. *Physical Review B* **85(20)**, p. 205116 (2012).
- [Okazaki, 2011] Okazaki, R., Shibauchi, T., Shi, H. J., Haga, Y., Matsuda, T. D., Yamamoto, E., Onuki, Y., Ikeda, H. et Matsuda, Y. *Science* **331(6016)**, pp. 439–442 (2011).
- [Oppeneer, 2010] Oppeneer, P. M., Ruzs, J., Elgazzar, S., Suzuki, M.-T., Durakiewicz, T. et Mydosh, J. A. *Physical Review B* **82(20)**, p. 205103 (2010).
- [Oppeneer, 2011] Oppeneer, P. M., Elgazzar, S., Ruzs, J., Feng, Q., Durakiewicz, T. et Mydosh, J. A. *Physical Review B* **84(24)**, p. 241102 (2011).
- [Palstra, 1985] Palstra, T. T. M., Menovsky, A. A., van den Berg, J., Dirkmaat, A. J., Kes, P. H., Nieuwenhuys, G. J. et Mydosh, J. A. *Physical Review Letters* **55(24)**, pp. 2727–2730 (1985).
- [Palstra, 1986a] Palstra, T. T. M., Menovsky, A. A. et Mydosh, J. A. *Physical Review B* **33(9)**, pp. 6527–6530 (1986).
- [Palstra, 1986b] Palstra, T. T. M., Menovsky, A. A., Nieuwenhuys, G. J. et Mydosh, J. A. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* , **54**, pp. 435–436 (1986).

ORDRES CACHÉS ET MAGNÉTISME ÉTUDIÉS PAR SPECTROSCOPIE RAMAN EN
CONDITIONS EXTRÊMES

-
- [Panarin, 2011] Panarin, J., Raymond, S., Lapertot, G., Flouquet, J. et Mignot, J.-M. *Physical Review B* **84(5)**, pp. 052505–1 (2011).
- [Park, 2002] Park, J.-G., McEwen, K. et Bull, M. *Physical Review B* **66(9)** (2002).
- [Parlinski, 1997] Parlinski, K., Li, Z. Q. et Kawazoe, Y. *Physical Review Letters* **78(21)**, pp. 4063–4066 (1997).
- [Parlinski, 2011] Parlinski, K. *Collection SFN*, **12**, pp. 161–166 (2011).
- [Piermarini, 1975] Piermarini, G. J., Block, S., Barnett, J. D. et Forman, R. A. *Journal of Applied Physics* **46(6)**, pp. 2774–2780 (1975).
- [Popov, 1993] Popov, Y. F. *JETP Letter*, **57**, p. 69 (1993).
- [Popov, 2001] Popov, Y. F., Kadomtseva, A. M., Krotov, S. S., Belov, D. V., Vorob'ev, G. P., Makhov, P. N. et Zvezdin, A. K. *Low Temperature Physics* **27(6)**, pp. 478–479 (2001).
- [Power, 1959] Power, E. A. et Zienau, S. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **251(999)**, pp. 427–454 (1959).
- [Pépin, 2011] Pépin, C., Norman, M. R., Burdin, S. et Ferraz, A. *Physical Review Letters* **106(10)**, p. 106601 (2011).
- [Pérez, 1996] Pérez, J.-P. *OPTIQUE. Fondements et applications avec 220 exercices résolus, 5ème édition*. Masson, (1996).
- [Prosandeev, 2013] Prosandeev, S., Wang, D., Ren, W., Íñiguez, J. et Bellaiche, L. *Advanced Functional Materials* **23(2)**, pp. 234–240 (2013).
- [Rahmedov, 2012] Rahmedov, D., Wang, D., Íñiguez, J. et Bellaiche, L. *Physical Review Letters* **109(3)**, p. 037207 (2012).
- [Raman, 1928] Raman, C. V. et Krishnan, K. S. *Nature* **121(3048)**, pp. 501–502 (1928).
- [Rau, 2012] Rau, J. G. et Kee, H.-Y. *Physical Review B* **85(24)**, p. 245112 (2012).
- [Rekhi, 1999] Rekhi, S., Dubrovinsky, L. et Saxena, S. *High Temperatures - High Pressures* **31(3)** (1999).
- [Rovillain, 2010] Rovillain, P., de Sousa, R., Gallais, Y., Sacuto, A., Méasson, M. A., Colson, D., Forget, A., Bibes, M., Barthélémy, A. et Cazayous, M. *Nature Materials* **9(12)**, pp. 975–979 (2010).
- [Saha, 2004] Saha, S. R., Sugawara, H., Namiki, T., Kobayashi, M., Aoki, Y. et Sato, H. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **272–276, Supplement**, pp. E317–E318 (2004).

BIBLIOGRAPHIE

- [Sando, 2013] Sando, D., Agbelele, A., Rahmedov, D., Liu, J., Rovillain, P., Toulouse, C., Infante, I. C., Pyatakov, A. P., Fusil, S., Jacquet, E., Car-rétéro, C., Deranlot, C., Lisenkov, S., Wang, D., Le Breton, J.-M., Cazayous, M., Sacuto, A., Juraszek, J., Zvezdin, A. K., Bellaiche, L., Dkhil, B., Barthélémy, A. et Bibes, M. *Nature Materials* **12**(7), pp. 641–646 (2013).
- [Sando, 2014] Sando, D., Barthélémy, A. et Bibes, M. *Journal of Physics : Condensed Matter* **26**(47), p. 473201 (2014).
- [Santander-Syro, 2009] Santander-Syro, A. F., Klein, M., Boariu, F. L., Nuber, A., Lejay, P. et Reinert, F. *Nature Physics* **5**(9), pp. 637–641 (2009).
- [Santini, 1994] Santini, P. et Amoretti, G. *Physical Review Letters* **73**(7), p. 1027 (1994).
- [Sato, 2008] Sato, H., Kikuchi, D., Tanaka, K., Ueda, M., Aoki, H., Ikeno, T., Tatsuoka, S., Kuwahara, K., Aoki, Y., Kohgi, M. et others. *Journal of the Physical Society of Japan* **77**(Suppl. A), pp. 1–6 (2008).
- [Scheerer, 2012] Scheerer, G. W., Knafo, W., Aoki, D., Ballon, G., Mari, A., Vignolles, D. et Flouquet, J. *Physical Review B* **85**(9), p. 094402 (2012).
- [Schemm, 2014] Schemm, E. R., Baumbach, R. E., Tobash, P. H., Ronning, F., Bauer, E. D. et Kapitulnik, A. *arXiv :1410.1479 [cond-mat]* (2014). arXiv : 1410.1479.
- [Schlabitz, 1986] Schlabitz, W., Baumann, J., Pollit, B., Rauchschwalbe, U., Mayer, H. M., Ahlheim, U. et Bredl, C. D. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **62**(2), pp. 171–177 (1986).
- [Schmid, 1994] Schmid, H. *Ferroelectrics* **162**(1), pp. 317–338 (1994).
- [Schmidt, 2010] Schmidt, A. R., Hamidian, M. H., Wahl, P., Meier, F., Balatsky, A. V., Garrett, J. D., Williams, T. J., Luke, G. M. et Davis, J. C. *Nature* **465**(7298), pp. 570–576 (2010).
- [Schoenes, 1987] Schoenes, J., Schonenberger, C., Franse, J. J. M. et Menovsky, A. A. *Physical Review B* **35**(10), pp. 5375–5378 (1987).
- [Sekine, 1997] Sekine, C., Uchiumi, T., Shiro-tani, I. et Yagi, T. *Physical review letters* **79**(17), p. 3218 (1997).
- [Sekine, 2000] Sekine, C., Inaba, T., Shiro-tani, I., Yokoyama, M., Amitsuka, H. et Sakakibara, T. *Physica B : Condensed Matter* , **281–282**, pp. 303–305 (2000).
- [Shastry, 1990] Shastry, B. S. et Shraiman, B. I. *Physical Review Letters* **65**(8), pp. 1068–1071 (1990).

ORDRES CACHÉS ET MAGNÉTISME ÉTUDIÉS PAR SPECTROSCOPIE RAMAN EN
CONDITIONS EXTRÊMES

-
- [Shiba, 1975] Shiba, H. *Progress of Theoretical Physics* **54(4)**, pp. 967–981 (1975).
- [Shiina, 2009] Shiina, R. *Journal of the Physical Society of Japan* **78(10)**, p. 104722 (2009).
- [Shiina, 2010] Shiina, R. et Shiba, H. *Journal of the Physical Society of Japan* **79(4)**, p. 044704 (2010).
- [Shvaika, 2005] Shvaika, A. M., Vorobyov, O., Freericks, J. K. et Devereaux, T. P. *Physical Review B* **71(4)**, p. 045120 (2005).
- [Smekal, 1923] Smekal, A. *Naturwissenschaften* **11(43)**, pp. 873–875 (1923).
- [Solin, 1970] Solin, S. A. et Ramdas, A. K. *Physical Review B* **1(4)**, pp. 1687–1698 (1970).
- [Sosnowska, 1982] Sosnowska, I., Neumaier, T. P. et Steichele, E. *Journal of Physics C : Solid State Physics* **15(23)**, p. 4835 (1982).
- [Spaldin, 2005] Spaldin, N. A. et Fiebig, M. *Science* **309(5733)**, pp. 391–392 (2005).
- [Sparavigna, 1994] Sparavigna, A., Strigazzi, A. et Zvezdin, A. *Physical Review B* **50(5)**, pp. 2953–2957 (1994).
- [Sulewski, 1991] Sulewski, P. E., Fleury, P. A., Lyons, K. B. et Cheong, S.-W. *Physical Review Letters* **67(27)**, pp. 3864–3867 (1991).
- [Syassen, 2008] Syassen, K. *High Pressure Research* **28(2)**, pp. 75–126 (2008).
- [Takagi, 2012] Takagi, S., Ishihara, S., Yokoyama, M. et Amitsuka, H. *Journal of the Physical Society of Japan* **81(11)**, p. 114710 (2012).
- [Takimoto, 2006] Takimoto, T. *Journal of the Physical Society of Japan* **75(3)**, p. 034714 (2006).
- [Thalmeier, 2011] Thalmeier, P. et Takimoto, T. *Physical Review B* **83(16)** (2011).
- [Tonegawa, 2012] Tonegawa, S., Hashimoto, K., Ikada, K., Lin, Y.-H., Shishido, H., Haga, Y., Matsuda, T. D., Yamamoto, E., Onuki, Y., Ikeda, H., Matsuda, Y. et Shibauchi, T. *Physical Review Letters* **109(3)**, p. 036401 (2012).
- [Tonegawa, 2014] Tonegawa, S., Kasahara, S., Fukuda, T., Sugimoto, K., Yasuda, N., Tsuruhara, Y., Watanabe, D., Mizukami, Y., Haga, Y., Matsuda, T. D., Yamamoto, E., Onuki, Y., Ikeda, H., Matsuda, Y. et Shibauchi, T. *Nature Communications* , **5**, p. 5188 (2014).
- [Valenzuela, 2013] Valenzuela, B., Calderón, M. J., León, G. et Bascones, E. *Physical Review B* **87(7)**, p. 075136 (2013).
- [Varma, 2006] Varma, C. et Zhu, L. *Physical Review Letters* **96(3)** (2006).

BIBLIOGRAPHIE

- [Villaume, 2008] Villaume, A., Bourdarot, F., Hassinger, E., Raymond, S., Taufour, V., Aoki, D. et Flouquet, J. *Physical Review B* **78(1)**, p. 012504 (2008).
- [Wang, 2003] Wang, J., Neaton, J. B., Zheng, H., Nagarajan, V., Ogale, S. B., Liu, B., Viehland, D., Vaithyanathan, V., Schlom, D. G., Waghmare, U. V., Spaldin, N. A., Rabe, K. M., Wuttig, M. et Ramesh, R. *Science* **299(5613)**, pp. 1719–1722 (2003).
- [Weber, 2008] Weber, H. et Vojta, M. *Physical Review B* **77(12)**, p. 125118 (2008).
- [Wiebe, 2007] Wiebe, C. R., Janik, J. A., MacDougall, G. J., Luke, G. M., Garrett, J. D., Zhou, H. D., Jo, Y.-J., Balicas, L., Qiu, Y., Copley, J. R. D., Yamani, Z. et Buyers, W. J. L. *Nature Physics* **3(2)**, pp. 96–99 (2007).
- [Woolley, 1971] Woolley, R. G. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **321(1547)**, pp. 557–572 (1971).
- [Yanagisawa, 2013] Yanagisawa, T., Mombetsu, S., Hidaka, H., Amitsuka, H., Akatsu, M., Yasin, S., Zherlitsyn, S., Wosnitzer, J., Huang, K. et Brian Maple, M. *Journal of the Physical Society of Japan* **82(1)**, p. 013601 (2013).
- [Yoon, 2000] Yoon, S., Rübhausen, M., Cooper, S. L., Kim, K. H. et Cheong, S. W. *Physical review letters* **85(15)**, p. 3297 (2000).
- [Yoshida, 2010] Yoshida, R., Nakamura, Y., Fukui, M., Haga, Y., Yamamoto, E., Onuki, Y., Okawa, M., Shin, S., Hirai, M., Muraoka, Y. et Yokoya, T. *Physical Review B* **82(20)**, p. 205108 (2010).
- [Yoshida, 2013] Yoshida, R., Tsubota, K., Ishiga, T., Sunagawa, M., Sonoyama, J., Aoki, D., Flouquet, J., Wakita, T., Muraoka, Y. et Yokoya, T. *Scientific Reports* , **3**, p. 2750 (2013).
- [Zhao, 2006] Zhao, T., Scholl, A., Zavaliche, F., Lee, K., Barry, M., Doran, A., Cruz, M. P., Chu, Y. H., Ederer, C., Spaldin, N. A., Das, R. R., Kim, D. M., Baek, S. H., Eom, C. B. et Ramesh, R. *Nature Materials* **5(10)**, pp. 823–829 (2006).

Résumé

Outre le magnétisme classique, de nouvelles phases électroniques, dites "exotiques", dont le paramètre d'ordre n'est pas clairement identifié, apparaissent parfois dans la matière à basse température et/ou sous pression. Cette thèse porte sur l'étude de ces ordres exotiques dans les matériaux URu_2Si_2 et $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ et du magnétisme dans le composé multiférronique BiFeO_3 par spectroscopie Raman. Pour cela, nous avons développé un nouveau dispositif de spectroscopie Raman des excitations de très basses énergies (1 meV) sous haute pression (20 GPa) et à basse température (3 K). Dans la skutterudite $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$, nous avons suivi l'évolution en pression des excitations de champ cristallin et des phonons jusqu'à 17 GPa. Nos résultats confirment le fait que la dynamique de réseau est un effet secondaire de la transition métal-isolant. En revanche, ils infirment les théories actuelles expliquant l'évolution de l'ordre électronique sous pression, basées sur un croisement de niveaux de champ cristallin. Ils pointent une possible présence de magnétisme sous pression. Le composé URu_2Si_2 a été étudié à pression ambiante et basse température. Nous observons de nouvelles signatures de la phase d'ordre caché, à savoir une excitation étroite et un gap de basse énergie, et ce, uniquement dans la symétrie A_{2g} . L'étude de la réponse électronique et de la dynamique de réseau montre l'influence de l'anisotropie de la physique Kondo. Enfin, grâce à la combinaison de notre mesure Raman sous pression à température ambiante, d'une simulation numérique et d'un calcul théorique, nous proposons une compréhension globale du magnétisme de BiFeO_3 à travers ses différentes phases structurales jusqu'à 12 GPa.

Abstract

New electronic phases, the so-called "exotic phases", where the order parameter isn't clearly identified, sometimes appear at low temperature and/or under high pressure in the matter. This thesis focuses on the study by Raman spectroscopy of these exotic orders in the URu_2Si_2 and $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ compounds and of the magnetism in the multiferroic compound BiFeO_3 . For this purpose, we developed a new Raman spectroscopy set-up probing very low energy excitations (1 meV) under high pressure (20 GPa) and at low temperature (3 K). In the $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ skutterudite, we followed crystal field excitations and phonon modes under pressure up to 17 GPa. Our results confirm that the lattice dynamic is a side effect of the metal-insulator transition. However, they refute current theories that explain the electronic order's evolution under pressure based on crystal field levels inversion. They underline the possible existence of magnetism under pressure. The URu_2Si_2 compound has been studied at room pressure and low temperature. We observe new signatures of the hidden order phase consisting of a very narrow excitation and a low energy gap, both only seen in the A_{2g} symmetry. The study of the electronic response and of the lattice dynamic shows the influence of the anisotropy on the Kondo physics. Finally, combining Raman measurements under pressure at room temperature, numerical simulations and theoretical calculations, we provide a global understanding of BiFeO_3 's magnetism through its various structural phases up to 12 GPa.